Über m-Sulfo-benzoylchlorid, 1,3,5-Nitro-sulfo-benzoylchlorid und ihre Umsetzungen zu Amiden, Estern und Polyamiden

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

FRANZ GRÜN

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1941

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546710_0065

Über m-Sulfo-benzoylchlorid, 1,3,5-Nitro-sulfo-benzoylchlorid und ihre Umsetzungen zu Amiden, Estern und Polyamiden

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

FRANZ GRÜN

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1941

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *H. Erlenmeyer*.

Basel, den 1. Februar 1941.

Prof. Dr. *W. Kuhn*.
Dekan.

Herrn *Franz Grün* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 1. Februar 1941 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 1. Februar 1941 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über m-Sulfo-benzoylchlorid, 1,3,5-Nitro-sulfo-benzoylchlorid und ihre Umsetzungen zu Amiden, Estern und Polyamiden

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

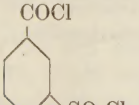
R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXIV, Fasciculus Secundus und Extraordinarius, 1941.

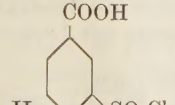
MEINEM LIEBEN VATER
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Die Säurechloride der m-Sulfo-benzoesäure und ihre Umsetzungen mit Aminen und Phenolen.

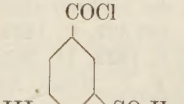
Die Säurechloride der Sulfo-benzoesäuren verdienen in verschiedener Hinsicht Interesse. Von der leicht zugänglichen m-Sulfo-benzoesäure, deren Reindarstellung wir verbessert haben, lassen sich drei Chloride formulieren, die wir zur klaren Unterscheidung[1]) folgendermassen benennen:



m-Sulfo-benzoesäure-dichlorid („Dichlorid")



Benzoesäure-m-sulfochlorid („Sulfochlorid")



m-Sulfo-benzoylchlorid

Das Dichlorid (I) vom Smp. 20,4° ist schon sehr lange bekannt und wird durch halbstündiges Erhitzen der Säure oder ihrer Salze mit überschüssigem Phosphorpenta-

[1]) Unklare Benennungen auf diesem Gebiet haben zu Irrtümern in der Literatur Veranlassung gegeben.

chlorid nach *Maarse*[1]) oder achtstündiges Kochen mit überschüssigem Thionylchlorid nach *Wegscheider*[2]) erhalten. Bekannt ist z. B. seine Umsetzung mit Ammoniak (m-Sulfobenzoesäure-diamid), Alkohol (Mono-ester) und alkoholischem Ammoniak (Ammoniumsalz des Mono-esters, ohne Formelangabe, wahrscheinlich Carbonsäure-ester); ferner finden sich in der Patentliteratur neuere Angaben über Umsetzungen mit Phenolen bzw. Oxy-azofarbstoffen[3]). Wir haben das Dianilid (V) rein dargestellt.

Das Benzoesäure-m-sulfochlorid (II) vom Smp. 131° wurde ursprünglich aus dem Dichlorid (I) durch Hydrolyse mit kaltem Wasser[4]), im Jahre 1922 auf viel besserem Wege von *S. Smiles* und *J. Stewart*[5]) durch einstündiges Erwärmen von Benzoesäure mit Chlorsulfonsäure auf 125° erhalten. Es wurde in älterer Zeit zum Umsatz mit Ammoniak und Alkohol benutzt; in neueren Arbeiten wurde es zu Mercapto-benzoesäure und ihren Derivaten verarbeitet[6]). Im Laufe der letzten 10 Jahre ist es nach Patenten der *I. G. Farbenindustrie A. G.* sowie der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel[7]) mit indigoiden Farbstoffen, Benzidinderivaten, Oxy-azofarbstoffen und Leuko-anthrachinonfarbstoffen umgesetzt worden, wobei — wenigstens im erstgenannten D.R.P. 514 519 — wegen der Wasserlöslichkeit eine Carbonamid-artige Verknüpfung mit freier Sulfogruppe formuliert wird, während die späteren Patente in der Regel keine Konstitution angeben und sich auf Erwähnung der Wasserlöslichkeit beschränken. Allerdings ist meist von Salzen die Rede, die ja auch bei Carbonsäuren meist löslich sind.

Das m-Sulfobenzoylchlorid (III) ist im Zentralblatt[8]) irrtümlich erwähnt worden. Der Autor der Originalarbeit[9]) hatte bei einem Abbau m-Sulfo-benzoesäure erhalten, die er mit überschüssigem Phosphor-pentachlorid und nachfolgende Behandlung mit Ammoniak in „das bekannte m-Sulfo-benzamid" überführte, das aber nach Darstellung und Eigenschaften (Smp. 171°) unzweifelhaft das Diamid ist[10]), so dass auch das „Chlorid" unrichtig registriert wurde.

---

[1]) R. **33**, 209 (1914).

[2]) M. **23**, 1119 (1902). Die ältere Literatur der Umsetzungen findet sich *Beilst.* **11**, 386; Erg. Bd. **11**, 98.

[3]) *Ges. f. chem. Industrie*, Frz. Pat. 815 575, 817 814, 820 352; C. **1937**, II. 3671; **1938**, I. 1009, 2065; *I. G. Farbenindustrie A. G.*, E. Pat. 497 327, C. **1939**, I. 3968.

[4]) *H. Limpricht* und *L. von Uslar*, A. **106**, 30 (1858).

[5]) Soc. **119**, 1795 (1921); vgl. auch *K. Brand*, B. **70**, 296 (1937).

[6]) *P. Harrison*, Soc. **1926**, 2079; *W. Steinkopf*, J. pr. [2] **117**, 1 (1927); *K. Brand* und Mitarb. B. **70**, 296 (1937); *K. Miescher* und *J. R. Billeter*, Helv. **22**, 601 (1939).

[7]) *I. G. Farbenindustrie A. G.*, D.R.P. 514 519, Frdl. **17**, 1096, C. **1931**, I. 1023, identisch mit E. P. 324 119, C. **1930**, I. 3729 (Überführung von Indigo in wasserlösliche Verbindungen); E. P. 333 559, C. **1931**, I. 3059 (Umsatz mit Benzidin und Derivaten). *Ges. f. chem. Industrie*, Fr. P. 815 575, 817 814, 826 634, 820 352, 830 313; C. **1937**, II. 3671, **1938**, I. 1009, 2065, **1938**, II. 769, 3320 (Anwendung auf Oxyazofarbstoffe, Betonung der leichten alkalischen Hydrolyse der Produkte). *I. G. Farbenindustrie A. G.*, D.R.P. 497 327, C. **1939**, I. 3968 (Umsatz mit Leuko-anthrachinonfarbstoffen).

[8]) C. **1922**, II. 362.

[9]) *F. J. Moore*, Am. Soc. **44**, 368 (1922).

[10]) Auch an anderer Stelle wurde damals das Diamid etwas unklar „m-Sulfo-benzamid" genannt. *R. Nakaseko* hat, Am. **47**, 429 (1912), Benzoesäure-m-sulfamid auf 10° unter dem Schmelzpunkt erhitzt und nach längerem Erhitzen mehrere Körper isoliert, deren Struktur nicht genau bewiesen wurde. Er vermutet darunter eine „m-Carbamido-benzol-sulfosäure". Er versuchte auch diese auf anderem Wege darzustellen, nämlich durch Erhitzen des Mono-kaliumsalzes der m-Sulfo-benzoesäure (Sulfosalz) mit Ammoniumrhodanid. Er erhielt ein krystallisiertes Produkt, dessen Analyse nicht auf diese Formel stimmt und von dem ein Schmelzpunkt nicht angegeben wird.

Es scheint also kein sicheres Beispiel eines Carbonsäurechlorids mit freier Sulfogruppe beschrieben zu sein[1]). Wir haben daher Versuche unternommen, das wahre m-Sulfo-benzoylchlorid (III) darzustellen und zwar durch vorsichtige Behandlung der m-Sulfobenzoesäure mit überschüssigem Thionylchlorid[2]), das zugleich als Lösungsmittel dient. Bei 45° sind allerdings 20 Stunden zum Umsatz erforderlich; bei 65° erfolgt die Reaktion in einer halben Stunde, gibt aber dann als Nebenprodukt bereits 10% Dichlorid. Als Nebenprodukt erhält man in beiden Fällen eine Anhydrid-artige Verbindung, auf die wir weiter unten zurückkommen. Wir haben praktisch die niedere Temperatur (40—50°) für die Darstellung beibehalten.

Durch Abdestillieren des Thionylchlorid-Überschusses im Vakuum bei niedriger Temperatur erhält man das m-Sulfo-benzoylchlorid (III) als ein zähes Öl, das in Äther oder Dioxan löslich ist. Die Substanz kann bei 0° im Vakuum unter sorgfältigstem Ausschluss von Feuchtigkeit in farblosen weichen Krystallen erhalten werden, die nach der Analyse noch Anhydrid enthalten, aber in Zukunft wohl ganz rein dargestellt werden können[3]). Die Krystallisierbarkeit dieses Chlorids ist das beste Kriterium für die Reinheit der angewandten m-Sulfobenzoesäure, da geringe Mengen der p-Verbindung die Krystallisation stark verlangsamen oder ganz verhindern.

Von Interesse war das Verhalten des Sulfo-benzoylchlorids (III) gegen Wasser. Mit Rücksicht auf die Sulfogruppe hatten wir mit einer leichten Löslichkeit und raschen Hydrolyse gerechnet, doch führt die Reaktion mit kaltem Wasser zunächst zur Bildung eines schwerlöslichen polymeren Anhydrids. Dieses bildet auf der Substanz eine trübe Haut, die allmählich in Flocken abfällt und in einigen Stunden unter Hydrolyse zu m-Sulfo-benzoesäure in Lösung geht. Mit warmem Wasser verläuft die Reaktion natürlich schneller.

Das Anhydrid kann in guter Ausbeute auch direkt aus m-Sulfobenzoesäure durch halbstündiges Kochen[4]) mit Thionylchlorid erhalten werden. Die unscharf bei 140° schmelzende Substanz ist amorph und wird aus indifferenten Lösungsmitteln wieder amorph zurückerhalten. Sie gibt mit Ammoniak und Anilin dieselben Umsetzungsprodukte wie m-Sulfo-benzoylchlorid (III). Da das Anhydrid

---

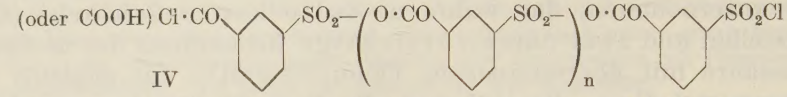
[1]) Die von *Bodendorf* und *Senger*, B. **72**, 573 (1939) als Acetylchlorid-sulfosäure $ClCO \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ angesprochene Verbindung (durch partielle Hydrolyse des Dichlorids erhalten) dürfte nach *R. Vieillefosse*, C. r. **208**, 1407 (1939), die Sulfochlorid-essigsäure $HOOC \cdot CH_2 \cdot SO_2Cl$ sein, doch geben auch die erstgenannten Autoren einen wichtigen Grund für ihre Auffassung an.

[2]) Wasserhelles Thionylchlorid, über Leinöl destilliert.

[3]) Die Darstellung weiterer Analysenpräparate musste aus äusseren Gründen unterbrochen werden, wird aber später fortgeführt.

[4]) Langes Kochen mit Thionylchlorid führt zum „Dichlorid" (I); *Wegscheider*, M. **23**, 1119 (1902).

geringe Mengen Chlor enthält, schreiben wir ihm die polymere Formel (IV) zu.



IV

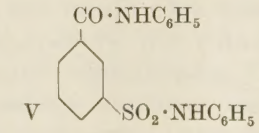
Eine Halogenbestimmung[1]) lässt auf ein hohes Molekulargewicht schliessen. Da das Präparat aber kaum einheitlich sein kann, soll es zum Gegenstand einer besonderen Studie gemacht werden. Auch sei darauf hingewiesen, dass *R. Vieillefosse*[2]) ein zersetzliches, anscheinend niederpolymeres Anhydrid der aliphatischen Sulfo-essigsäure erwähnt.

Durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung des m-Sulfo-benzoylchlorids (III) wurde das m-Sulfo-benzamid (VI) dargestellt; sein zunächst erhaltenes Sulfo-ammoniumsalz lässt sich über das Bariumsalz in die freie Sulfosäure überführen.

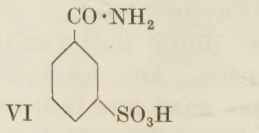
Über vergebliche Versuche, diese Substanz durch Schmelzen des sauren Kaliumsalzes der m-Sulfo-benzoesäure mit Ammoniumrhodanid darzustellen, berichtet *Nakaseko*[3]). In der reichhaltigen Arbeit dieses Forschers ist übrigens die gesamte frühere Literatur über Amide usw. der m-Sulfo-benzoesäure zusammengefasst.

Aus m-Sulfo-benzoylchlorid (III) und Anilin wurde das sehr schön krystallisierende Anilinsalz des m-Sulfo-benzanilids (VII) leicht in reiner Form erhalten. Aus dem Bariumsalz lässt sich mit der berechneten Menge Schwefelsäure das freie m-Sulfo-benzanilid (VII) rein darstellen.

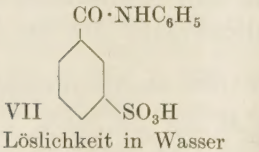
Dass die beiden Substanzen (freies m-Sulfo-benzamid (VI) und m-Sulfo-benzanilid (VII)) tatsächlich Carbonamide mit freier Sulfogruppe sind, geht aus ihrer Leichtlöslichkeit in Wasser hervor. Sie unterscheiden sich scharf vom schwerlöslichen Benzoesäure-m-sulfamid und -sulfanilid (VIII), von denen das erstere bekannt[4]), das letztere neu dargestellt ist.



V

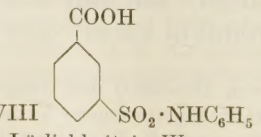


VI



VII

Löslichkeit in Wasser etwa 1 : 1



VIII

Löslichkeit in Wasser etwa 1 : 500

[1]) An einem direkt mit Thionylchlorid erhaltenen Produkt ausgeführt.

[2]) C. r. **208**, 1505 (1939).

[3]) Am. **47**, 429 (1912); vgl. auch *A. Engelhardt*, A. **108**, 343 (1858), dagegen *P. Eitner* B. **25**, 461 (1892).

[4]) *H. Limpricht* und *L. v. Uslar*, A. **106**, 36 (1858).

Die Körper mit freier Sulfogruppe geben auch mit schwachen Basen wie Anilin beständige (umkrystallisierbare) Salze. Die Carboxyl-anilinsalze hydrolysieren sich hingegen beim Umkrystallisieren aus Wasser vollständig, verhalten sich also wie Anilin-benzoat[1]).

Beim *Hofmann*'schen Abbau des Kaliumsalzes von VI wurde eine Substanz mit diazotierbarer Aminogruppe (offenbar Metanilsäure) erhalten, was gleichfalls als Beleg für die Carbonamidgruppe gelten kann.

Umsetzung der Chloride mit β-Naphtol.

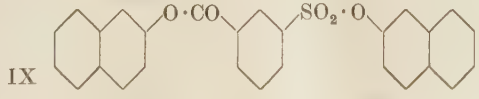
Da von einfachen Umsetzungen mit Oxyverbindungen nur diejenigen mit Alkohol bei den beiden bisher bekannten Chloriden (Sulfochlorid und Dichlorid) untersucht sind, war mit Rücksicht auf die genannten Patente sowie unsere präparativen Ziele ein Studium der Umsetzung mit Phenolen erwünscht; als Beispiel wählten wir β-Naphtol.

Das Dichlorid (I) bildet in Gegenwart von Pyridin mit β-Naphtol in normaler Reaktion den m-Sulfo-benzoesäure-di-naphtylester (IX), der natürlich in Wasser und Alkalien unlöslich ist.

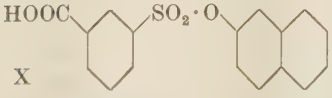
Das Benzoesäure-sulfochlorid (II) gibt mit β-Naphtol nur in Gegenwart von Natronlauge[2]) den normal zu erwartenden Benzoesäure-m-sulfosäure-naphtylester (X), der in freier Form (Carboxylgruppe) in Wasser unlöslich ist. Das Natriumsalz ist löslich.

Das neue m-Sulfobenzoylchlorid (III) gibt mit β-Naphtol in Pyridin das Pyridinsalz des m-Sulfo-benzoesäure-naphtylesters (XI). Die daraus mit Schwefelsäure erhältliche freie Säure (XI) ist wegen ihrer freien Sulfogruppe leicht wasserlöslich.

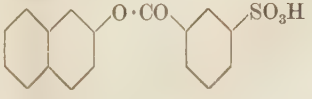
Dieselbe Substanz (XI) wird aber auch aus Benzoesäure-m-sulfochlorid (II) und β-Naphtol erhalten, wenn man sie in Pyridin umsetzt. In letzterem Falle reagiert also das Sulfochlorid (II) anormal. Dies steht in Analogie zur einer ältern Beobachtung von *Wegscheider*[3]), dass das Sulfochlorid mit Alkohol den Carbonsäureester liefert. In letzterem Falle haben wir ein Beispiel für die bekannte Alkyl-übertragende Wirkung der Sulfo-ester.



IX



X



XI

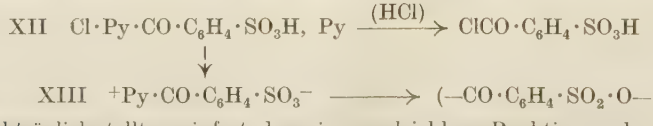
[1]) *L. L. Lloyd*, Soc. **75**, 596 (1899).
[2]) Die anormale Reaktion in Pyridin vgl. weiter unten.
[3]) M. **23**, 1119 (1902).

Bei dieser anormalen Reaktion des Benzoesäure-sulfochlorids (II) mit Naphtol standen zwei Möglichkeiten zur Diskussion: 1) Es kann der Sulfo-naphtylester (X) entstehen und durch warmes Pyridin zu XI umgelagert werden, oder 2) es kann schon das intermediär anzunehmende Additionsprodukt des Sulfochlorids an Pyridin umgelagert sein.

Es wurde daher eine vorsichtige Isolierung des Pyridin-additionsproduktes und sein Umsatz mit einem normal reagierenden Partner (Anilin) erstrebt. Das möglichst schonend in der Kälte bereitete Additionsprodukt von Pyridin an Benzoesäure-sulfochlorid (II) wurde mit überschüssigem Anilin umgesetzt; die Aufarbeitung ergab ausschliesslich Sulfo-benzanilid (VII, als Anilinsalz), also das Carbonanilid. Es war also schon das Pyridin-additionsprodukt „umgelagert".

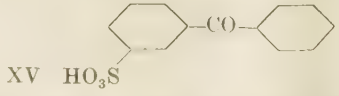
Obwohl das sehr gut krystallisierte, aber empfindliche Additionsprodukt des Sulfochlorids (II) an Pyridin noch nicht analysenrein war, ziehen wir Formel XII dafür in Betracht. Es gab mit trockenem Chlorwasserstoff in Äther m-Sulfo-benzoylchlorid (III), wenn auch nicht in reiner Form.

Eine zweite Möglichkeit erhellt aus der Tatsache, dass das Additionsprodukt XII bei vorsichtigem Erhitzen im Vakuum Pyridin-hydrochlorid abgibt. Hierbei könnte ein dipolares Gebilde XIII hinterbleiben, das unter Pyridinabgabe zum Anhydrid XIV zerfällt. Letzteres gibt, wie erwähnt, die gleichen Aminreaktionen wie Sulfo-benzoylchlorid (III), geht also mit Anilin in m-Sulfo-benzanilid (VII) bzw. dessen Anilinsalz über.

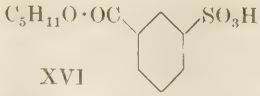


Nachträglich stellten wir fest, dass eine vergleichbare Reaktion auch von *F. Ullmann* und *G. Nadai*[1]) beschrieben wurde. Sie beobachteten nämlich, dass Toluol-sulfochlorid und Benzoesäure in Gegenwart von Pyridin mit Anilin nur zu 30% das eigentlich zu erwartende Toluol-sulfanilid geben; als Hauptprodukt entsteht Benzanilid. Diese Reaktion verläuft allerdings zwischen verschiedenen Molekeln. Auch in unserm Fall muss die Umlagerung nicht unbedingt intramolekular verlaufen.

Anhangsweise sei erwähnt, dass das Sulfo-benzoylchlorid (III) auch mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu der noch unbekannten Benzophenon-m-sulfosäure (XV) umgesetzt wurde. Diese wurde als Ammonium- und Bariumsalz isoliert; ferner wurde ihr Sulfamid, Sulfamid-oxim und Sulfo-dimethylamid dargestellt.



XV



XVI

Ferner sei die vor längerer Zeit von *A. Courtin* im hiesigen Institut gemachte Beobachtung mitgeteilt, dass der aus (rohem) Sulfobenzoylchlorid (III) erhaltene Amylester (XVI) als Natriumsalz die

[1]) B. **41**, 1870 (1908).

Eigenschaften eines Netzmittels hat, wenn er auch nicht den höheren Fettalkohol-sulfonaten gleichkommt. Es sollen daher auch sulfonierte Carbonsäure-ester langkettiger Alkohole untersucht werden, die ohne Zweifel nicht nur aus dem Carbonylchlorid (III), sondern auch aus dem Sulfochlorid (II), in letzterem Falle unter Umlagerung, zugänglich sein werden.

Experimenteller Teil.

m-Sulfo-benzoesäure.

a) Aus Benzoesäure. Die übliche Darstellung erfolgt nach der in *Beilstein*'s Handbuch[1]) wiedergegebenen Vorschrift durch Einwirkung von 20-proz. Oleum auf Benzoesäure und Isolierung in Form des sauren Natriumsalzes. Die Darstellung der freien Säure nahmen wir über das Bariumsalz vor, indem 112 g (0,5 Mol) des aus Kochsalzlösung umkrystallisierten und bei 130° getrockneten sauren Natriumsalzes in 250 cm³ heissem Wasser mit einer Lösung von 80 g Bariumchlorid (+2 H_2O) in 250 cm³ heissem Wasser versetzt wurden. Die abgeschiedenen schönen Krystalle des sauren Bariumsalzes haben wir durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt, da dies zweckmässiger ist als die in der Literatur empfohlene Umkrystallisation des leichter löslichen sauren Natriumsalzes. Das gereinigte Bariumsalz wurde dann in nicht zu konz. Lösung[2]) mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat eingedampft, bis eine erkaltete Probe erstarrte. Die freie m-Sulfo-benzoesäure bildet kleine Nadeln, die durch 2-stündiges Erhitzen im Vakuum auf 150° wasserfrei werden und dann bei 135—140° schmelzen (*H. J. Taverne* 141°; *M. V. Auger* und *M. Vary*[3]) 133°).

b) Aus Benzoesäure-m-sulfochlorid (II). Da diese leicht darstellbare[4]) Substanz aus Benzol umkrystallisierbar ist und ohne den Umweg über die Salze zur freien Säure hydrolysiert werden kann, bevorzugten wir sie als Ausgangsmaterial. 10,1 g Benzoesäure-m-sulfochlorid, das nach dreimaligem Umlösen aus Benzol den Smp. 134° zeigte, wurde mit 100 cm³ Wasser eine Stunde bis zur Lösung auf dem Wasserbad erwärmt und zu einem Sirup eingedampft. Nach Zusatz von frischem destilliertem Wasser wurde diese Behandlung noch zweimal wiederholt, worauf keine Chlorionen mehr nachweisbar waren. Die Schmelze wurde schliesslich in sehr wenig Wasser gelöst und im Vakuum bis zur Krystallisation eingedunstet. In wasserfreier Form zeigte dieses Präparat den Smp. 158—160° (bei 130° geringes Sintern), doch dürfte der höhere Schmelzpunkt auf der Gegenwart von p-Verbindung beruhen.

Das Produkt wurde daher mit der berechneten Menge krystallisierten Bariumhydroxyds in das saure Bariumsalz übergeführt, das dreimal aus der 20-fachen Wassermenge umkrystallisiert wurde, wobei jeweils der in der Kälte ausfallende Anteil als p-haltig verworfen wurde, während die Mutterlauge eingedampft und der Rückstand

[1]) *Beilstein*, Bd. **11**, 384; vgl. besonders *H. J. Taverne*, R. **25**, 53 (1906).
[2]) Vgl. *H. J. Taverne*, loc. cit.
[3]) C. r. **173**, 230 (1921).
[4]) *S. Smiles* und *J. Stewart*, Soc. **119**, 1795 (1921).

erneut umkrystallisiert wurde. Dieses Salz gab bei der genauen Zerlegung mit Schwefelsäure eine m-Sulfo-benzoesäure vom Smp. 133°. Dieses Produkt sprechen wir als die reine Säure an, weil nur aus diesem Präparat ein bald krystallisierendes m-Sulfo-benzoylchlorid (vgl. unten) erhalten wird. In neuerer Zeit finden auch *M. V. Auger* und *M. Vary*[1]) denselben Smp. 133°, doch geben sie keine genaue Reinigungsvorschrift. Höherschmelzende Präparate sind vermutlich nicht frei von p-Verbindung.

0,2073; 0,2101 g Subst. verbrauchten 20,20; 20,52 cm³ 0,1-n. NaOH

$C_7H_6O_5S$ Mol.-Gew. Ber. 202,1 Gef. 205,2; 204,8

Saures Anilinsalz. Beim Versetzen einer Lösung von 1 g wasserfreier m-Sulfobenzoesäure (5 mMol) in 10 cm³ absolutem Äther mit einer ätherischen Lösung von 0,5 cm³ Anilin (5 mMol) scheiden sich Blättchen ab, die nach zweimaligem Umlösen aus der doppelten Menge Wasser bei 224—226° schmelzen.

6,739 mg Subst. gaben 0,300 cm³ N_2 (17°, 736 mm)

$C_7H_6O_5S$, C_6H_7N Ber. N 4,75 Gef. N 5,07%

Das neutrale Anilinsalz ist wie das Pyridinsalz äusserst leicht löslich in Wasser. Auch das gut krystallisierte Dinatriumsalz ist in Wasser wesentlich leichter löslich als das bekannte saure Salz.

I. Derivate der Carboxyl- und Sulfogruppe.

Das m-Sulfo-benzoesäure-dichlorid (I) wurde nach *J. Maarse*[2]) dargestellt. Das Diamid wurde daraus nach *H. Limpricht* und *L. v. Uslar*[3]) erhalten. Nach zweimaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol und Trocknen bei 110° zeigte es den Smp. 175°.

Auch das Dianilid (V) wurde von *H. Limpricht* und *L. v. Uslar*[4]) dargestellt, konnte aber von ihnen nicht rein erhalten werden. Wir lösten 5 g Dichlorid (I) in 25 cm³ absolutem Äther und gaben vorsichtig eine ätherische Lösung von 11 g Anilin zu. In ziemlich lebhafter Reaktion fällt ein dicker Niederschlag aus, der nach 1-stündigem Erwärmen abgesaugt und durch Waschen mit verdünnter Salzsäure von anhaftendem Anilin befreit wird. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man feine glänzende Nadeln, unlöslich in Wasser und Äther, leichtlöslich in Alkohol oder Aceton. Eine dreimal umkrystallisierte Probe zeigt den Smp. 163°.

3,488 mg Subst. gaben 0,244 cm³ N_2 (21°, 743 mm)

$C_{19}H_{16}O_3N_2S$ Ber. N 7,95 Gef. N 7,94%

m-Sulfo-benzoesäure-di-β-naphtylester (IX).

Die Lösung von 4,8 g Dichlorid (I) in 20 cm³ Äther wird unter gutem Rühren in 30 cm³ eiskaltes Pyridin getropft, worauf man 10 g β-Naphtol einträgt. Man rührt 3 Stunden bei Zimmertemperatur und dann 1 Stunde bei 70°. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und angesäuert, um das Pyridin zu binden. Der ausgeschiedene rohe Ester wird abgesaugt und zur Entfernung des Naphtol-Überschusses dreimal mit verdünnter Natronlauge, dann mit reinem Wasser gewaschen und getrocknet. Der

[1]) C. r. **173**, 230 (1921). [2]) R. **33**, 209 (1914).

[3]) A. **102**, 253 (1857), vgl. auch *J. Maarse*, R. **33**, 209 (1914), sowie *M. V. Auger* und *M. Vary*, C. r. **171**, 30 (1921). [4]) A. **102**, 253 (1857).

Dinaphtylester ist in Äther, Alkohol und Wasser unlöslich, gut löslich dagegen in warmem Eisessig. Nach zweimaligem Umkrystallisieren bildet er kleine farblose Nadeln vom Smp. 172°.

4,041 mg Subst. gaben 10,60 mg CO_2 und 1,34 mg H_2O
0,1965 g Subst. gaben 0,0998 g $BaSO_4$
$C_{27}H_{18}O_5S$ Ber. C 71,35 H 3,99 S 7,06%
Gef. „ 71,54 „ 3,71 „ 6,98%

II. Derivate der Sulfogruppe.

Benzoesäure-m-sulfochlorid (II).

Die Substanz wurde nach *S. Smiles* und *J. Stewart*[1]) dargestellt. Auch das Benzoesäure-m-sulfamid wurde nach Angabe dieser Autoren durch Einwirkung von konz. wässrigem Ammoniak erhalten und aus heissem Wasser umkrystallisiert, Smp. 236° (Lit. 233° bzw. 246°)[2]).

Benzoesäure-m-sulfanilid (VIII).

11 g Benzoesäure-m-sulfochlorid (II) werden in 50 cm³ absolutem Äther gelöst und vorsichtig mit der ätherischen Lösung von 21 g Anilin (Überschuss) versetzt, wobei sich sofort ein weisser Niederschlag abscheidet. Nach halbstündigem Stehen kocht man noch 2 Stunden unter Rückfluss. Nach Erkalten wird der Niederschlag, der neben dem Anilinsalz des Sulfanilids noch Anilinhydrochlorid enthält, abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen, Ausbeute 19 g.

Beim Kochen mit 100 cm³ Wasser in Gegenwart von überschüssigem Anilin löst sich das Salzgemisch zum grössten Teil auf, worauf nach Filtrieren beim Erkalten das Anilinsalz des Benzoesäure-m-sulfanilids (VIII) in kleinen Nadeln ausfällt. Es ist etwas löslich in Äther und mit Petroläther fällbar. Bei 90° schmilzt es unter Dissoziation. Es wurde nicht völlig rein erhalten, da es beim Umkrystallisieren schwer von überschüssigem Anilin zu befreien ist, ohne dass Hydrolyse eintritt. Es verhält sich hierin wie das Anilinsalz der Benzoesäure.

Versucht man, die 19 g des obigen Salzgemisches aus 100 cm³ reinem Wasser umzukrystallisieren, so scheidet sich unter vollständiger Hydrolyse die freie Carbonsäure, d. h. Benzoesäure-m-sulfanilid (VIII) aus. Die freie Carbonsäure ist nur in der 500-fachen Menge heissen Wassers löslich, sie löst sich hingegen leicht in Äther, Aceton und Alkohol und kann durch viermaliges Umlösen aus verdünntem Alkohol in schönen Spiessen vom Smp. 212—215° (Sintern bei 180°) erhalten werden.

5,764 mg Subst. gaben 0,260 cm³ N_2 (19,5°, 743 mm)
$C_{13}H_{11}O_4NS$ Ber. N 5,05 Gef. N 5,15%

Benzoesäure-m-(sulfosäure-β-naphtylester) (X).

1,45 g β-Naphtol (0,01 Mol) werden in verdünnter Natronlauge gelöst und auf einmal mit 4,4 g Benzoesäure-m-sulfochlorid (II) (0,02 Mol) und 20 cm³ 2-n. Natronlauge (0,04 Mol) versetzt. Man

[1]) Soc. **119**, 1795 (1921); vgl. auch *K. Brand*, B. **70**, 296 (1937).
[2]) *K. Täufel*, Z. angew. Ch. **39**, 224 (1926).

schüttelt 3 Minuten kräftig um, wobei sich das Natriumsalz des Sulfoesters abscheidet. Nach raschem Absaugen wird das Produkt erneut in Wasser aufgenommen und zur Entfernung von β-Naphtol zweimal mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Der abgesaugte und gewaschene Niederschlag wird hierauf in einen Liter warmes Wasser eingetragen, dabei löst sich alles bis auf einen geringen Rückstand von Benzoesäure-m-sulfochlorid. Aus dem Filtrat erhält man durch Ansäuern die freie Carbonsäure des Sulfo-esters in einer Ausbeute von 1,7 g. Sie bildet nach zweimaligem Umlösen aus verdünntem Alkohol seidige verfilzte Nadeln vom Smp. 155°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in heissem Wasser. Auch das Natriumsalz ist in Wasser ziemlich schwerlöslich, das Bariumsalz unlöslich.

0,4949 g Subst. verbrauchten 15,55 cm³ 0,104-n. Natronlauge[1])

$C_{17}H_{12}O_5S$ Mol.-Gew. Ber. 328 Gef. 327

III. Derivate der Carboxylgruppe.

m-Sulfo-benzoylchlorid (III)[2]).

20 g gepulverte wasserfreie m-Sulfo-benzoesäure (0,1 Mol) werden mit 37,5 cm³ über Leinöl destilliertem Thionylchlorid (0,5 Mol) in einem mit Innenthermometer versehenen Schliffkolben, dessen Kühler ein Calciumchloridrohr trägt, vorsichtig erwärmt. Bei 40—45° Innentemperatur beginnt die Reaktion unter mässiger Gasentwicklung. Nach 20-stündigem Erwärmen auf diese Temperatur ist die Säure bis auf einen kleinen Rest (polymeres Anhydrid) in Lösung gegangen, und die Gasentwicklung hört auf. Ohne Filtration wird das Thionylchlorid im Vakuum bei 45° in eine mit Eis-Kochsalz gekühlte Vorlage abdestilliert. Es hinterbleibt ein zähes, etwas verfärbtes Öl, das durch weiteres 4-stündiges Evakuieren bei 45° (Calciumchloridverschluss) völlig vom Thionylchlorid befreit wird (Kontrolle durch Prüfung auf Sulfit-ion mit Jodlösung). Das Öl wird mit 250 cm³ und nochmals mit 150 cm³ absolutem Äther ausgekocht, wobei 1,3 g (Anhydrid) ungelöst bleiben. Durch Abdestillieren des Äthers erhält man das gesuchte m-Sulfo-benzoylchlorid (III). Für die Umsetzungen kann dieses Präparat bzw. seine ätherische Lösung verwendet werden.

Will man das m-Sulfo-benzoylchlorid in krystallisierter Form erhalten, so ist es nötig, von einer isomerenfreien Säure vom Smp. 133° auszugehen, wie sie nach obigem Verfahren b) aus fraktioniert umkrystallisiertem Bariumsalz bereitet wurde. Alsdann erstarrt das Produkt nach Entfernung des Thionylchlorids auch ohne Ätherbehandlung schon nach kurzem Stehen im Kolben mit Calciumchloridverschluss im Eisschrank zu weichen Prismen.

[1]) In alkoholischer Lösung mit wässriger Natronlauge und Phenolphtalein.

[2]) Sulfonierungsversuche mit Benzoylchlorid gehen nach *G. A. Elliott*, Soc. **1926**, 1220, ein Anlagerungsprodukt, das beim Erhitzen unter Chlorwasserstoffabgabe in o-Sulfobenzoesäure übergeht.

Verwendet man eine Säure vom Smp. 135—140°, so erstarrt das Chlorid nach Entfernen des Äthers erst nach 15-monatelangem Aufbewahren im zugeschmolzenen Rohr. Hat man eine Säure von höherem Schmelzpunkt (158°) verwendet, so erstarrt das Chlorid überhaupt nicht mehr.

Das krystallisierte Chlorid wurde auf Ton gestrichen und 6 Stunden über Phosphorpentoxyd und Kaliumhydroxyd im Vakuum stehen gelassen. Der Smp. lag bei 45°, doch schmolz das Produkt bei dieser Temperatur nicht vollständig, weil es nach der Analyse etwa 20% Poly-anhydrid enthielt, das wohl vorwiegend schon bei der Thionylchloridbehandlung entstanden war. Tatsächlich bleibt beim Behandeln mit Äther ein unlöslicher Rückstand.

0,1326 g Subst. gaben 0,1463 g $BaSO_4$
0,1646 g Subst. gaben 0,0876 g AgCl
0,1618 g Subst. verbrauchten 21,40 cm³ 0,1-n. NaOH

$C_7H_4O_4SCl$	Ber. S 14,55	Cl 16,10	Äqu.-Gew.	73,3
$C_7H_4O_4SCl$ mit 20% Anhydrid	Ber. „ 15,00	„ 13,38	„	76,0
	Gef. „ 15,16	„ 13,17	„	75,6

Das Sulfo-benzoylchlorid[1]) ist leicht löslich in Äther und Dioxan, unlöslich in Benzol. In kaltem Wasser löst es sich erst nach längerem Stehen. Es bildet sich dabei eine weisse Haut, die in Flocken abfällt, welche allmählich unter Hydrolyse in Lösung gehen und aus dem Poly-anhydrid bestehen, das durch Chlorwasserstoffabspaltung entstanden ist. Auch an der Luft überzieht sich die Substanz rasch mit einer Haut. Diese grosse Empfindlichkeit erschwerte das Arbeiten, so dass meist die Ätherlösung unmittelbar verarbeitet wurde.

Chlorhaltiges Poly-anhydrid der m-Sulfo-benzoesäure (IV).

5 g wasserfreie gepulverte m-Sulfo-benzoesäure werden mit 50 cm³ reinstem Thionylchlorid in der oben beschriebenen Weise umgesetzt, wobei man jedoch zum Sieden erhitzt. Nach 30 Minuten hat sich ein pulveriger Niederschlag abgeschieden, der nach Erkalten abgesaugt, gut mit trockenem Äther gewaschen und im Vakuum über Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wird, Ausbeute 4,5 g.

Das farblose amorphe Pulver ist in kaltem Wasser zunächst unlöslich, in warmem durch Hydrolyse löslich. Während es in Äther unlöslich ist, löst es sich leicht in warmem Acetylen-tetrachlorid, Xylol oder Nitrobenzol, scheidet sich aber beim Erkalten wieder amorph ab. Der Schmelzpunkt der hygroskopischen Substanz liegt unscharf bei 140°.

Zwei verschiedene Präparate wurden durch Stehenlassen mit kaltem Wasser zerlegt, worauf man mit Silbernitrat die Chlorionen bestimmte.

0,1996; 0,2200 g Subst. gaben 0,0155; 0,0142 g AgCl
Gef. Cl 1,93; 1,60%

Der Chlorgehalt lässt vorläufig auf ein hohes Molekulargewicht (etwa 2000) schliessen, doch ist die Zahl sehr unsicher, zumal es nicht feststeht, ob eine oder beide Endgruppen Chlor enthalten.

[1]) Löslichkeit beim öligen Produkt bestimmt.

Das Poly-anhydrid gibt mit Ammoniak und Anilin dieselben Umsetzungsprodukte wie m-Sulfo-benzoylchlorid (III), die in den folgenden Abschnitten beschrieben sind.

m-Sulfo-benzamid (VI).

Das aus 20 g m-Sulfo-benzoesäure bei 45° dargestellte rohe m-Sulfo-benzoylchlorid (III) wird mit 200 cm³ absolutem Äther ausgekocht und von etwa 1,3 g Poly-anhydrid abfiltriert. Man leitet in die ätherische Lösung 3 Stunden lang einen kräftigen Ammoniakstrom, wobei ein öliger Niederschlag ausfällt, der beim Stehen über Nacht krystallisiert; Ausbeute 24,7 g. Das gebildete Sulfo-ammoniumsalz des m-Sulfo-benzamids (VI) ist in allen Lösungsmitteln ungefähr gleich gut löslich wie das beigemengte Ammoniumchlorid, es lässt sich deshalb nur durch mühsames und verlustreiches fraktioniertes Krystallisieren aus der 2- bis 4-fachen Menge Wasser rein erhalten, Ausbeute 5,5 g glänzende weisse Blättchen. Diamid wird nicht gebildet, ein Zeichen, dass bei der Thionylchloridreaktion in der beschriebenen milden Form kein Dichlorid (I) entstanden war.

2,878 mg Subst. gaben 0,326 cm³ N_2 (17,5°, 730 mm)
$C_7H_6O_4NS \cdot NH_4$ Ber. N 12,84 Gef. N 12,78%

Die wässrige Lösung gibt beim Ansäuern keinen Niederschlag, enthält also eine freie Sulfogruppe.

m-Sulfo-benzanilid (VII).

11 g rohes m-Sulfo-benzoylchlorid (III) werden mit 100 cm³ absolutem Äther ausgekocht und von einer kleinen Menge des Poly-anhydrids abfiltriert. Das ätherische Filtrat wird unter Kühlung und gutem Rühren mit 21 g Anilin in 50 cm³ Äther versetzt, wobei sich unter Selbsterwärmung ein dicker Niederschlag abscheidet. Nach zweistündigem Kochen unter Rückfluss wird er abgesaugt und mit Äther gewaschen (Ausbeute 20 g); er enthält neben dem Anilinsalz des Sulfo-benzanilids noch Anilinhydrochlorid.

Das Salzgemisch wird in der zehnfachen Menge kochenden Wassers gelöst und nötigenfalls filtriert[1]). Beim Erkalten krystallisiert das Anilinsalz des Sulfo-benzanilids erst nach Zusatz einiger Tropfen Anilin aus, weil beim Kochen etwas Anilin nach erfolgter Hydrolyse mit den Wasserdämpfen entwichen ist. Man erhält 11,3 g der neuen Verbindung in prachtvollen, sehr feinen Nadeln, die zur Analyse noch viermal aus Wasser umkrystallisiert werden, Smp. 250°.

3,733 mg Subst. gaben 0,249 cm³ N_2 (17°, 744 mm)
$C_{13}H_{11}O_4NS$, $C_6H_5NH_2$ Ber. N 7,58 Gef. N 7,69%

[1]) Wir erhielten hierbei einen Rückstand von 1,6 g Dianilid, da infolge einer etwas höheren Temperatur bei der Thionylchlorid-Reaktion (60°) etwas Sulfo-benzoesäure-dichlorid gebildet worden war.

Bariumsalz. 11,1 g des Anilinsalzes werden in 150 cm³ Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und mit 5 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in 200 cm³ Wasser versetzt. Nach zweimaligem weiteren Ausschütteln mit frischem Äther zur Entfernung des Anilins leitet man Kohlendioxyd in die wässrige Lösung ein und filtriert nach kurzem Kochen das Bariumcarbonat ab. Aus der auf 50 cm³ eingeengten Lösung krystallisiert das Bariumsalz in schönen farblosen Blättchen, 9,7 g.

Die Struktur wird dadurch bestätigt, dass verdünnte Natronlauge kein Anilin in Freiheit setzt. Erst beim Kochen in konz. Natronlauge tritt Anilingeruch infolge einer Verseifung der Carbon-anilidgruppe auf. Das Produkt wurde dreimal aus Wasser krystallisiert.

6,101 mg Subst. gaben 0,220 cm³ N_2 (19,5°, 719 mm)
1,841; 2,023 mg Subst. gaben 0,608; 0,671 mg $BaSO_4$
1,2253 g Subst. verloren bei 180° im Vakuum 0,0309 g H_2O

$(C_{13}H_{10}O_4NS)_2Ba, H_2O$ Ber. N 3,96 Ba 19,41 H_2O 2,55%
Gef. „ 3,98 „ 19,43; 19,52 „ 2,52%

Das Bleisalz bildet glänzende Blättchen, die in der Kälte schwer löslich sind.

Das freie Sulfo-benzanilid wird erhalten, indem man eine konz. wässrige Lösung des reinen Bariumsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und nach Stehen über Nacht filtriert. Die von Barium- und Sulfationen freie Lösung wird im Vakuum bei 50° eingeengt und schliesslich im Vakuum über Schwefelsäure völlig eingedunstet. Der verbleibende Sirup krystallisiert beim Anreiben mit ganz wenig Wasser. Die Substanz ist in Wasser oder Alkohol im Verhältnis 1 : 1 löslich, zeigt den unscharfen Schmelzpunkt von etwa 120° und setzt mit verdünnter Natronlauge kein Anilin in Freiheit, ein Zeichen, dass keine Selbstverseifung eingetreten ist. Da definierte Hydrate schwer zu fassen sind, wurde eine Probe über Phosphorpentoxyd im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt.

5,790 mg Subst. gaben 0,240 cm³ N_2 (16°, 738 mm)
$C_{13}H_{11}O_4NS$ Ber. N 5,00 Gef. N 4,76%

m-Sulfo-(benzoesäure-β-naphtylester) (XI).

Diese Substanz kann durch Verestern von m-Sulfo-benzoylchlorid (III) erhalten werden. Bequemer entsteht sie aus dem isomeren Benzoesäure-m-sulfochlorid (II) in Gegenwart von Pyridin unter Umlagerung.

a) Darstellung aus Benzoesäure-m-sulfochlorid (II). 11 g Sulfochlorid werden unter gutem Rühren in einer Viertelstunde in 35 cm³ eisgekühltes wasserfreies Pyridin (Dreihalskolben, Kühler mit Calciumchloridrohr) eingetragen. Zunächst löst sich das Sulfochlorid mit gelber Farbe, die letzten Anteile müssen durch kurzes Erwärmen auf 50° in Lösung gebracht werden. Nach dem Abkühlen auf 30°, wobei sich einige Krystalle abscheiden, fügt man innert 5 Minuten 2,9 g β-Naphtol hinzu (geringe Selbsterwärmung). Man rührt über Nacht weiter, erwärmt dann langsam innert 4 Stunden auf 70° und hält 3 Stunden bei dieser Temperatur. Nach Erkalten wird der Überschuss an Pyridin im Vakuum abdestilliert, zum Schluss

bei 70°. Das Produkt (26 g) wird in der Kälte zum grossen Teil fest und kann durch Anreiben mit wenig Äther zum völligen Erstarren gebracht werden. Nach Abgiessen des Äthers verreibt man die zurückbleibende Masse mit 15 cm³ Wasser, filtriert die trübe Lösung und befreit sie durch dreimaliges Ausäthern von geringen Mengen (0,3 g) Nebenprodukten.

Bei längerem Stehen bei 0° krystallisieren aus der wässrigen Lösung 5,3 g Pyridinsalz des m-Sulfo-benzoesäure-naphtylesters; die dunkle Mutterlauge wird verworfen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus der doppelten Menge Wasser unter Zusatz von Tierkohle erhält man farblose Nadeln vom Smp. 74°. Sie sind in der 20-fachen Menge kalten Wassers löslich und werden durch Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien in Naphtol und m-Sulfobenzoesäure zerlegt.

8,474 mg Subst. gaben 0,216 cm³ N_2 (16°, 741 mm)
0,1276 g Subst. verloren bei 100° im Vakuum 0,0094 g H_2O
$C_{19}H_{12}O_5S$, C_5H_5N, 2 H_2O Ber. N 3,00 H_2O 7,71%
Gef. „ 2,93 „ 7,40%

Versetzt man die wässrige Lösung des Pyridinsalzes unter Eiskühlung mit 50-proz. Schwefelsäure, so erhält man die freie Sulfosäure des Carbonsäure-naphtylesters (XI). Nach Absaugen und Abpressen auf Ton wird sie mit sehr wenig Wasser gewaschen, bis sie frei von Pyridin- und Sulfat-ionen ist. Sie reagiert stark sauer und löst sich — im Gegensatz zum isomeren Sulfoester (X) — spielend in kaltem Wasser, wodurch ihre Formel bewiesen wird.

Zur Analyse diente das Bariumsalz, das direkt aus 1 g Pyridinsalz durch Lösen in 20 cm³ Wasser und Zusatz von 2 cm³ n. Bariumchloridlösung gefällt wird. Nach zweimaligem Umlösen aus 200 cm³ Wasser bildet es weisse Blättchen.

1,628 mg Subst. gaben 0,474 mg $BaSO_4$
0,1570 g Subst. verloren bei 120° im Vakuum 0,0030 g H_2O
$(C_{17}H_{11}O_5S)_2Ba$, H_2O Ber. Ba 16,96 H_2O 2,23%
Gef. „ 17,13 „ 2,08%

Das Natriumsalz erhält man durch Umkrystallisieren des Pyridinsalzes aus konz. Kochsalzlösung; farblose Blättchen, die durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt werden.

b) Darstellung aus m-Sulfo-benzoylchlorid (III). Führt man die unter a) beschriebene Reaktion mit Sulfo-benzoylchlorid aus, so erhält man ein Präparat, das in jeder Hinsicht dieselben Eigenschaften zeigt (Löslichkeit, Schmelzpunkt des Pyridinsalzes, Mischprobe). Zur Kontrolle wurde auch dieses Pyridinsalz analysiert.

8,795 mg Subst. gaben 0,230 cm³ N_2 (16°, 745 mm)
0,0914 g Subst. verloren bei 100° im Vakuum 0,0073 g H_2O
$C_{19}H_{12}O_5S$, C_5H_5N, 2 H_2O Ber. N 3,00 H_2O 7,71%
Gef. „ 3,03 „ 8,00%

Benzophenon-m-sulfosäure (XV).

a) Darstellung aus m-Sulfo-benzoylchlorid (III). 11 g m-Sulfo-benzoylchlorid werden in 100 cm³ trockenes Nitrobenzol

eingetragen, worauf man 20 cm³ thiophenfreies Benzol und in kleinen Portionen 40 g gepulvertes Aluminiumchlorid zusetzt. Unter Ausschluss von Feuchtigkeit wird die Mischung auf der Maschine geschüttelt, dabei färbt sie sich dunkel und entwickelt Chlorwasserstoff. Nach 12 Stunden giesst man das Gemisch auf Eis und zerlegt durch Zugabe von konz. Salzsäure. Durch Ausschütteln der trüben Lösung mit Äther und Benzol werden die Nebenprodukte entfernt, worauf man das Aluminium-ion in der Hitze mit konz. Ammoniak ausfällt und das Filtrat zur Trockne eindampft. Durch dreimaliges Auskochen mit absolutem Alkohol lässt sich das hierin leicht lösliche Ammoniumsalz der Benzophenon-m-sulfosäure vom Ammoniumchlorid trennen. Man erhält 7 g, die nach nochmaligem Aufnehmen in wenig Alkohol, Filtrieren von ungelöstem Ammoniumchlorid und Eindampfen 6 g reines Ammoniumsalz der Benzophenon-m-sulfosäure geben.

3 g gereinigtes Salz werden durch Eindampfen mit 1,6 g krystallisiertem Bariumhydroxyd ins Bariumsalz übergeführt, das zur Analyse zweimal aus Wasser umkrystallisiert und bei 200° getrocknet wird.

4,490 mg Subst. gaben 1,573 mg $BaSO_4$

$(C_{13}H_9O_4S)_2Ba$ Ber. Ba 20,83 Gef. Ba 20,62%

Benzophenon-m-sulfamid. Aus 3 g Ammoniumsalz wird durch Eindampfen mit Natronlauge das Natriumsalz dargestellt und dieses nach Trocknen bei 150° durch 4-stündiges Erwärmen mit 10 g Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad in Benzophenon-m-sulfochlorid übergeführt. Dieses schüttelt man mit konz. Ammoniak. Das erhaltene Amid ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser auch beim Kochen nur schwer löslich[1]). Nach zweimaligem Umlösen aus viel Wasser erhält man feine Nadeln vom Smp. 144°.

4,878 mg Subst. gaben 0,232 cm³ N_2 (18°, 732 mm)

$C_{13}H_{11}O_3NS$ Ber. N 5,37 Gef. N 5,37%

Das Oxim des Benzophenon-m-sulfamids wurde durch 1-stündiges Erwärmen von 0,25 g Benzophenon-sulfamid in 1,5 cm³ Alkohol mit 0,15 g Hydroxylaminhydrochlorid in 0,3 cm³ Wasser und 0,25 g Kaliumhydroxyd auf dem Wasserbad erhalten. Nach Erkalten wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der abfiltrierte Niederschlag zweimal aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Smp. 155°.

$C_{13}H_{12}O_3N_2S$ Ber. N 10,15 Gef. N 10,40%

b) Darstellung aus dem Poly-anhydrid der m-Sulfobenzoesäure. Auch das Anhydrid ergab bei der *Friedel-Crafts*-Reaktion Benzophenon-m-sulfosäure, wenn auch in schlechterer Ausbeute. Aus diesem Präparat wurde neben den beschriebenen Derivaten auch das Dimethylamid der Benzophenon-m-sulfosäure dargestellt, indem das rohe Benzophenon-sulfochlorid mit alkoholischer Dimethylaminlösung unter Zusatz von Kaliumhydroxyd eine Stunde geschüttelt wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser

[1]) Im Gegensatz zum Sulfo-benzoesäure-diamid, das in heissem Wasser leicht löslich ist.

schöne Nadeln vom Smp. 82—84°, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

$C_{15}H_{15}O_3NS$ Ber. N 4,85 Gef. N 5,08%

Additionsprodukt des Benzoesäure-m-sulfochlorids (II) an Pyridin (XII).

4,4 g Benzoesäure-m-sulfochlorid (III) werden langsam unter Rühren in 30 cm³ eisgekühltes, wasserfreies Pyridin eingetragen (Feuchtigkeitsausschluss). Nach längerem Rühren oder rascher beim Erhitzen auf 70° scheiden sich aus der Lösung gelbe Krystalle des Additionsproduktes (XII) ab. Nach zweistündigem Kühlen mit Eis saugt man ab, wäscht mit absolutem Äther und trocknet im Vakuum über Kaliumhydroxyd und Phosphorpentoxyd. Die Substanz lässt sich durch Umkrystallisieren in gut ausgebildeten gelben Krystallen erhalten, ist aber äusserst empfindlich und zeigt daher nur einen unscharfen Schmelzpunkt (120—130°).

Dieselbe Verbindung wird aus m-Sulfo-benzoylchlorid und Pyridin erhalten.

Das Additionsprodukt wurde unter verschiedenen Bedingungen mit ätherischem Anilin umgesetzt, wobei sich stets das Anilinsalz des m-Sulfo-benzanilids (VII) bildet, während das isomere Sulfanilid (VIII) nicht beobachtet wird. In kleiner Menge entsteht letzteres jedoch als Nebenprodukt, wenn man Benzoesäure-m-sulfochlorid (II) und Pyridin in äquivalenten Mengen in Äther zusammenbringt und, ohne erhitzt zu haben, die ausfallenden Krystalle mit Anilin umsetzt. Offenbar tritt bei der starken Verdünnung in der Kälte nur eine unvollständige Umlagerung ein.

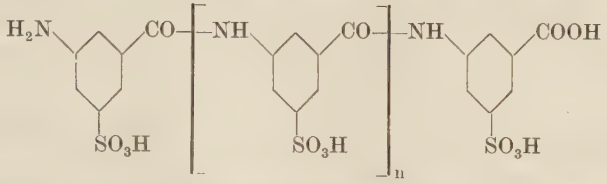
Zerlegt man das Additionsprodukt (XII) in ätherischer Suspension durch zweistündiges Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff, so scheiden sich Krystalle ab, die bei weiterem Einleiten schmelzen, beim Stehen in der Kälte aber wieder erstarren. Man dekantiert rasch vom Pyridin-hydrochlorid und verdampft den Äther, dessen sirupöser Rückstand im Vakuum über Kaliumhydroxyd und Phosphorpentoxyd erstarrt, Smp. 55°. Es liegt ein teilweise zersetztes m-Sulfo-benzoylchlorid (Smp. 45°) vor, zumal die Umsetzung mit Anilin zum Anilinsalz des m-Sulfo-benzanilid führt.

Über 1,3,5-Nitro-sulfo-benzoylchlorid und seine Verwendung zur Synthese von Poly-amiden.

Seit einiger Zeit beschäftigt uns die Frage, welchen Einfluss eine stufenweise Vergrösserung der Molekel einer wasserlöslichen Substanz auf ihre Eigenschaften hat. In der Regel bewirkt eine Vergrösserung der Molekel ein Absinken der Löslichkeit; deshalb sollte eine Substanzreihe geschaffen werden, bei der jeder Teil bzw. jeder

Zuwachs seine eigene löslichmachende Sulfogruppe mitbringt. Unter diesen Gesichtspunkten wurde früher[1]) eine Reihe azohomologer Poly-J-Säuren[2]) und ähnliche Farbstoffe anderer Reihen sowie neuerdings die Sulfosäuren von niederen Poly-azobenzolen[3]) untersucht.

Die vorliegende Arbeit erstrebt nun die Schaffung einer Methode, um aromatische Kerne Säureamid-artig zu verknüpfen, wobei jeder Kern auch eine Sulfogruppe enthalten soll. Als einfachstes Beispiel haben wir eine Peptid-artige Verknüpfung von Amino-sulfo-benzoesäure-Molekeln im Sinne der Formel I vor Augen, wobei zunächst die niederen Glieder der Reihe dargestellt werden sollen.



I

Da eine nachträgliche Sulfonierung von Poly-amiden wegen der Hydrolyse nicht in Frage kommt und andere Möglichkeiten wegen verschiedener Komplikationen ausschalten, wurde die seit 1933 näher bekannte[4]) 1,3,5-Nitro-sulfo-benzoesäure (VI) als Ausgangsmaterial gewählt. Ihre Verwendung im Sinne des gestellten Problems ist theoretisch sehr einfach, verlangt aber zunächst[5]) die Darstellung des bisher unbekannten 1,3,5-Nitro-sulfo-benzoylchlorids (IX) und ist experimentell etwas schwierig, da die Umsetzungen fast immer in wässrigem Medium verlaufen und wasserlösliche Körper ergeben, deren Trennung voneinander und von anorganischen Salzen die Ausarbeitung einer besonderen Methode erforderte, da über die Verknüpfung zu Carbonsäure-aniliden in Gegenwart freier Sulfogruppen nicht sehr viel bekannt ist[6]).

---

[1]) *P. Ruggli* und *A. Zimmermann*, Helv. **14**, 127 (1931); *P. Ruggli* und *O. Braun*, Helv. **16**, 858, 873 (1933). Über polymer-homologe Carbonsäuren und ihre Salze liegen Untersuchungen von *H. Staudinger* und Mitarbeitern vor. Vgl. z. B. *H. Staudinger*, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Verlag Springer, S. 333 ff. und weitere Mitteilungen, z. B. B. **64**, 2091 (1931); A. **502**, 201 (1933); *W. Kern*, Z. physikal. Ch. [A] **181**, 249 (1938); **184**, 197, 392 (1939).

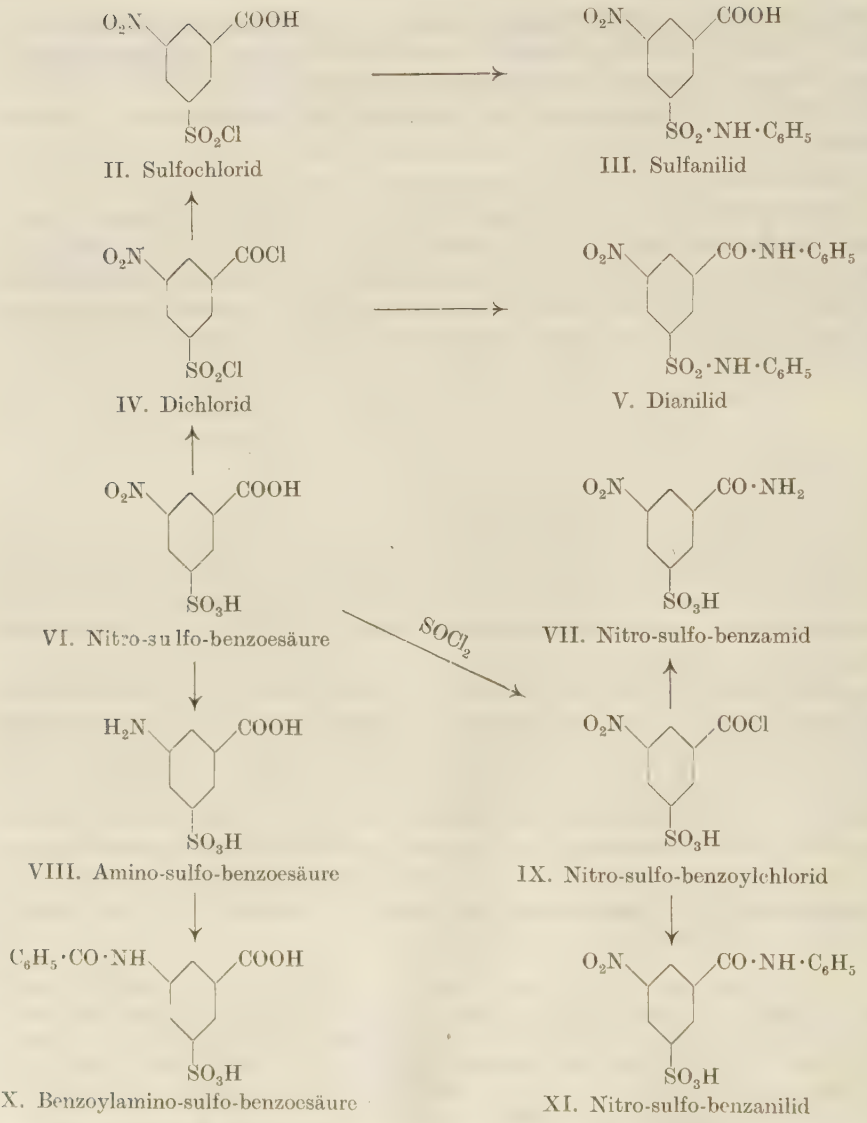
[2]) J-Säure = 2-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure; es wurden mehrere Molekeln hintereinander gekuppelt.

[3]) *P. Ruggli* und *M. Stäuble*, Helv. **24**, 1080 (1941).

[4]) *M. S. Shah* und *Ch. T. Bhatt*, Soc. **1933**, 1373; die Autoren haben die Stellung der drei Substituenten bewiesen und einfache Derivate dargestellt. Die Amino-sulfobenzoesäure ist schon vorher in einigen Patenten als Diazokomponente für Farbstoffe beschrieben worden.

[5]) Andere synthetische Wege sind in Vorbereitung.

[6]) Erwähnt sei die Benzoylierung aliphatischer und aromatischer Amino-sulfosäuren durch *B. Josephson*, Bioch. Z. **264**, 441 (1933); dort findet sich ein Hinweis auf die ältere Literatur. Auch die Acetylierung ist z. B bei der Sulfanilsäure genau erforscht.



Von der 1,3,5-Nitro-sulfo-benzoesäure (VI) ist das Dichlorid (IV) und das Sulfochlorid (II) bekannt. In Anlehnung an die Ergebnisse der ersten Mitteilung haben wir die Darstellung des noch fehlenden 1,3,5 Nitro-sulfo-benzoylchlorids (IX) mit Thionylchlorid vorgenommen. Im Gegensatz zur einfachen Sulfo-benzoesäure verhält sich die Nitrosäure zunächst refraktär gegen Thionylchlorid; sie konnte aber durch Jodzusatz[1]) in Reaktion gebracht werden.

[1]) Vgl. die Zusammenfassung über Thionylchloridreaktionen von *C. A. Silberrad.* J. Soc. Chem. Ind. **45**, 36 (1926).

Immerhin war auch dann zur Beendigung der Reaktion eine höhere Temperatur (60—70°) erforderlich, wobei neben dem gesuchten Nitro-sulfo-benzoylchlorid (IX) in wechselnder, oft beträchtlicher Menge ein Poly-anhydrid[1]) entsteht, das durch seine Unlöslichkeit in Äther abtrennbar ist. Das in Dioxan lösliche amorphe Anhydrid gibt übrigens dieselben Umsetzungsprodukte mit Aminen wie das Carbonsäurechlorid. Letzteres (IX) wurde aber strukturell eindeutig festgelegt durch seine Überführung in Nitro-sulfo-benzamid (VII) und Nitro-sulfo-benzanilid (XI). Diese neuen Substanzen sind wasserlöslich (nicht nur als Salze, sondern auch als freie Säuren) und unterscheiden sich dadurch eindeutig von den Umsetzungsprodukten des isomeren Nitro-benzoesäure-sulfochlorids (II), die als Nitrobenzoesäure-sulfamid bzw. Nitro-benzoesäure-sulfanilid (III) in freier Form praktisch in Wasser unlöslich sind.

Das Dichlorid (IV) gibt ein normales (bekanntes) Diamid und ein (neu dargestelltes) Dianilid (V).

Als Modell für die Umsetzung des Nitro-sulfo-benzoylchlorids (IX) mit Amino-sulfo-benzoesäure (VIII) wurde zunächst der einfachere Fall der Benzoylierung der letzteren Säure untersucht. In Pyridinlösung bildet sich mit berechneten Mengen Benzoylchlorid leicht und quantitativ die 1-Benzoylamino-3-sulfo-5-benzoesäure (X). Die analoge Darstellung der 1-(m-Nitro-benzoylamino)-3-sulfo-5-benzoesäure (XII) geht mit berechneten Mengen m-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin nur zu 50%. Mit überschüssigem m-Nitro-benzoylchlorid und Natronlauge[2]) wird die ganze Menge Amino-sulfo-benzoesäure zu XII nitrobenzoyliert. In diesen beiden Fällen ist die Isolierung der gewünschten Produkte leicht, weil die Nebenprodukte (Benzoesäure bzw. Nitro-benzoesäure) nach Ansäuern leicht mit Äther zu entfernen sind. Durch Reduktion wurde auch die m-Aminobenzoyl-1,3,5-amino-sulfo-benzoesäure (XIII) dargestellt.

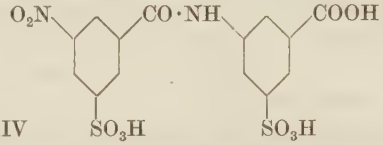
XII XIII

Schwieriger war die Koppelung von Nitro-sulfo-benzoylchlorid (IX) mit Amino-sulfo-benzoesäure (VIII), da ein quantitativer Umsatz berechneter Mengen in Pyridin nach dem obigen Erfahrungen nicht zu erwarten war. Es blieb daher nur die Methode von *Schotten-Baumann* mit Natronlauge übrig, die auf alle Fälle einen Überschuss

[1]) Struktur wohl ähnlich wie beim Anhydrid der m-Sulfo-benzoesäure, siehe unsere erste Mitteilung Helv. **24**, 199, 200 (1941).

[2]) Bei Anwendung von überschüssigem Reagens hat die Pyridin-Methode für uns keinen Vorteil, namentlich mit Rücksicht auf die weiterhin angewandten Sulfo-Verbindungen.

an Benzoylchlorid-Komponente erfordert. Wenn man auf vollständigen Umsatz der Amino-sulfo-benzoesäure hinarbeitet (Aufhören der Diazotierbarkeit), so bleiben immer noch drei Salze in Lösung: Kochsalz, Nitro-sulfo-benzoat und das Salz des Koppelungsproduktes, der Nitro-sulfo-benzoyl-amino-sulfo-benzoesäure (XIV). Diese Natriumsalze sind durch Krystallisation nicht zu trennen, auch eine Trennung durch Ausäthern der einen Säure-Komponente ist wegen ihrer Sulfogruppe hier ausgeschlossen.

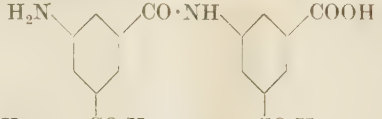


XIV

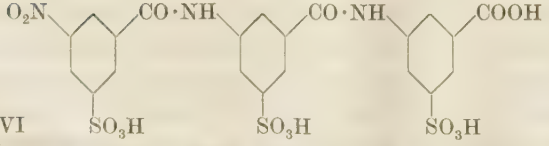
Zum Ziel führte schliesslich die Anwendung von Strontiumhydroxyd an Stelle der Natronlauge. Dabei erhält man ein Gemisch der drei Strontiumsalze, von denen sich das Strontiumchlorid auf Grund seiner guten Löslichkeit in Alkohol entfernen lässt[1]). Die beiden verbleibenden Salze der Säuren VI und XIV zeigen einen zur Trennung hinreichenden Unterschied der Löslichkeit in Wasser, indem das Salz der Nitro-sulfo-benzoesäure (VI) etwa zehnmal leichter löslich ist als das der „dimeren" Säure (XIV).

Das Strontiumhydroxyd hat aber noch einen weitern Zweck. Es ermöglicht die Reduktion der Nitrogruppe mit Eisen(II)-sulfat und Strontiumhydroxyd (letzteres an Stelle von Ammoniak oder Bariumhydroxyd[2]), wobei auch die Eisen- und Sulfat-ionen ausgefällt werden. Man hat also nur das Strontiumsalz der 1,3,5-Amino-sulfo-benzoyl-1′,3′,5′-amino-sulfo-benzoesäure (XV) in Lösung, das gut krystallisiert und rein erhalten wird.

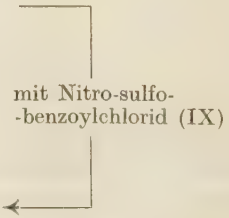
Drittens bietet das Strontiumsalz die prinzipielle Möglichkeit, durch Umsetzung mit berechneten Mengen Schwefelsäure auch die freie Amino-sulfo-benzoyl-amino-sulfo-benzoesäure (XV) zu erhalten.



XV



XVI



[1]) In manchen Fällen genügte auch seine Löslichkeit in Wasser zur Entfernung.

[2]) *L. Claisen* und *C. M. Thomson*, B. **12**, 1945 (1879), verwandten Bariumhydroxyd wegen seiner leichten Entfernbarkeit als Carbonat. Für uns war es nicht brauchbar, weil Bariumchlorid weder mit Alkohol noch durch Krystallisation entfernbar ist. Vgl. auch die Verwendung von Bariumhydroxyd durch *B. Josephson*, loc. cit.

Der ganze Vorgang wurde nun nochmals wiederholt, indem überschüssiges Nitro-sulfo-benzoylchlorid in Gegenwart von Strontiumhydroxyd mit dem „dimeren Körper" (XV) in Reaktion gebracht wurde. Die Trennung der entstehenden drei Salze gelang in der beschriebenen Weise und führte zum Strontiumsalz der „trimeren" 1,3,5-Nitro-sulfo-benzoyl-1′,3′,5′-amino-sulfo-benzoyl-1″,3″,5″-amino-sulfo-benzoesäure (XVI), das nach Umkrystallisieren analysenrein war.

Die Reihe wird fortgesetzt. Auch soll das Verhalten der aus den Strontiumsalzen erhältlichen Natriumsalze und der freien Säuren in physikalisch-chemischer Hinsicht verglichen werden.

Experimenteller Teil.

1, 3, 5-Nitro-sulfo-benzoesäure (VI).

Da die Angaben von *M. S. Shah* und *Ch. T. Bhatt*[1]) sehr kurz sind, soll unsere Arbeitsweise wiedergegeben werden. 61 g Benzoesäure (0,5 Mol) werden mit 150 g rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) während 6 Stunden auf 215° Innentemperatur erhitzt. (Schliffkolben mit Steigrohr im Ölbad.) Nach dem Abkühlen lässt man unter Rühren und Eiskühlung innert einer Stunde 45 cm³ rauchende Salpetersäure (d = 1,5; 1 Mol) zutropfen. Die Mischung wird über Nacht bei 0° stehen gelassen, am nächsten Tag vorsichtig in 4 Stunden auf 50° gebracht und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Werden diese Massnahmen nicht genau befolgt oder macht man grössere Ansätze, so tritt leicht bei der Nitrierung eine zu lebhafte Reaktion unter Gasentwicklung und starker Selbsterwärmung ein, so dass die Reinheit des Endproduktes darunter leidet. Nach dem Abkühlen giesst man auf Eis und neutralisiert die Säuren mit aufgeschlämmtem Bariumcarbonat. Hierauf erhitzt man eine Viertelstunde zum Sieden, um ein gutes Filtrieren zu ermöglichen, und saugt vom Bariumsulfat ab. Der Filterkuchen wird zweimal mit Wasser ausgekocht. Man erhält so eine gelbe Lösung des neutralen Bariumsalzes der Nitro-sulfo-benzoesäure, die noch Bariumnitrat enthält. Nach Ausfällung der Bariumionen durch Schwefelsäure in geringem Überschuss wird das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedampft. Man nimmt wieder in Wasser auf, verdampft zur Trockne und wiederholt dieses Verfahren, bis keine Salpetersäure mehr mit Ferrosulfat-Schwefelsäure nachweisbar ist.

Man löst die nitratfreie Säure in 300 cm³ Wasser, versetzt mit der Lösung von 79 g (0,25 Mol) Bariumhydroxyd (8 H_2O), so dass nur die Sulfogruppe neutralisiert wird, und versetzt mit Salzsäure bis zur Blaufärbung von Kongopapier, damit das unten beschriebene „dreiviertels-neutrale Bariumsalz" nicht ausfällt. Nach einigem Stehen scheidet sich das bekannte saure Bariumsalz der Nitro-sulfo-benzoesäure

$$(C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot COOH \cdot SO_3)_2Ba,\ 4\ H_2O$$

ab. Im Gegensatz zum leichtlöslichen neutralen Salz lässt sich dieses saure Salz aus der dreifachen Menge Wasser gut umkrystallisieren. Farblose, etwas grünstichige Nadeln.

$(C_7H_4O_7NS)_2Ba,\ 4\ H_2O$ Ber. Ba 19,60 Gef. Ba 19,86%

Das analysenreine Salz wird gelöst und mit der genau berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt. Das Filtrat vom Bariumsulfat scheidet beim starken Eindampfen ein Hydrat der freien Säure in schönen Nadeln ab, die nach Absaugen und Trocknen bei 150° im Vakuum wasserfrei sind und den richtigen Smp. 152° zeigen. Versuche zur Vereinfachung der Darstellung, insbesondere Gewinnung des sauren Bariumsalzes durch Ansäuern des neutralen, haben sich nicht bewährt.

Die wasserfreie Säure kann aus 25 Teilen Äther oder besser aus heissem Dioxan umkrystallisiert werden. Auch in heissem Diamyläther ist sie gut löslich.

[1]) Soc. **1933**, 1373.

Dreiviertels-neutrales Bariumsalz. Diesen Namen muss man einem noch nicht beschriebenen Salz geben, das auf 8 saure Gruppen (4 Sulfo, 4 Carboxyl) 3 Bariumatome (6 Äquivalente Base) enthält. Es entsteht, wenn man die Säure mit einer halben Molekel Bariumhydroxyd (für „saures Salz") versetzt, ohne gemäss obiger Vorschrift noch Salzsäure hinzuzufügen. Die Lösung erstarrt dann beim Erkalten zu einem voluminösen Brei weicher Krystalle, die nach dreimaligem Umlösen aus Wasser rein sind. Formel und Analysen beziehen sich auf lufttrockene Substanz.

$(C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot COOH \cdot SO_3)_2Ba + 2\,(C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot COO \cdot SO_3)Ba + 10\,H_2O$

3,670 mg Subst. gaben 1,624 mg $BaSO_4$

0,5933 g Subst. verloren bei 200° im Vakuum 0,0698 g

Ber. Ba 26,18 H_2O 11,45%

Gef. „ 26,04 „ 11,78%

0,5912 g wasserfreie Subst. verbrauchten 8,55 cm³ 0,1-n. NaOH

$(C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot COOH \cdot SO_3)_2Ba + 2\,(C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot COO \cdot SO_3)Ba$ Äqu.-Gew. Ber. 697,1, Gef. 691

Krystallisiert man das Salz aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure bis zur Bläuung von Kongopapier, so krystallisiert das bekannte saure Bariumsalz.

Neutrales Strontiumsalz. Man versetzt die Lösung der Säure mit Strontiumhydroxyd bis zur alkalischen Reaktion, fällt den Überschuss durch Einleiten von Kohlendioxyd, filtriert nach Aufkochen ab und dampft zur Trockne ein. Das Salz wird aus der doppelten Menge Wasser umkrystallisiert. Aus der fünffachen Wassermenge krystallisiert es auch bei 0° und Impfen nicht aus, ist also erheblich leichter löslich als die unten beschriebenen Strontiumsalze der gekoppelten Säuren. Es wurde lufttrocken analysiert.

3,098 mg Subst. gaben 1,379 mg $SrSO_4$

0,1844 g Subst. verloren bei 200° im Vakuum 0,0323 g

$C_7H_3O_7NSSr, 4\,H_2O$ Ber. Sr 21,65 H_2O 17,80%

Gef. „ 21,24 „ 17,51%

Saures Anilinsalz. Man vermischt ätherische Lösungen von 1 Mol Säure und 1 Mol Anilin und krystallisiert das ausgeschiedene Salz dreimal aus Wasser um (Löslichkeit 1 : 3). Kleine, fast farblose Nadeln vom Smp. 235° unter Zersetzung. Es wurde lufttrocken analysiert.

3,468; 3,310 mg Subst. gaben 0,240; 0,239 cm³ N_2 (18°, 743 mm; 18°, 741 mm)

$C_7H_5O_7NS, C_6H_7N$ Ber. N 8,23 Gef. N 7,93; 8,27%

1, 3, 5-Nitro-sulfo-benzoesäure-dichlorid (IV).

Die Darstellung erfolgte nach *Shah* und *Bhatt*[1]). Beim Aufgiessen auf Eis muss zur Vermeidung einer Hydrolyse der Carbonsäurechlorid-Gruppe gut gerührt werden. Smp. 64° aus Tetrachlorkohlenstoff.

1, 3, 5-Nitro-benzoesäure-sulfochlorid (II).

Auch diese Substanz wird zweckmässig nach *Shah* und *Bhatt* durch mehrstündige (partielle) Hydrolyse des Dichlorids in der Kälte durchgeführt. Diese Hydrolyse verläuft übrigens einfacher bei 8-stündigem Schütteln mit Wasser bei Raumtemperatur, ohne dass die Sulfochloridgruppe angegriffen wird. Zur Erreichung des richtigen Smp. 170° ist wiederholtes Umlösen aus Benzol erforderlich.

Es wurden auch Versuche angestellt[2]), auf direktem Wege durch Nitrierung von Benzoesäure-m-sulfochlorid zum Nitro-benzoesäure-sulfochlorid zu gelangen. Dabei wurden aber nur 10% Ausbeute erhalten, weil die Nitrierung in Anbetracht der vorhandenen negativen Gruppen erst unter stärkeren Bedingungen (Oleum, 70°) eintritt und dann weitgehende Hydrolyse verursacht.

1, 3, 5-Nitro-sulfo-benzoylchlorid (IX).

Wendet man die Darstellungsbedingungen des Sulfo-benzoylchlorids mit Hilfe von Thionylchlorid[3]) auf die nitrierte Säure an, so

[1]) loc. cit. S. 1373. [2]) vgl. Diss. *F. Grün*, Basel 1941.

[3]) vgl. die erste Mitteilung.

tritt auch beim Kochen keine nennenswerte Reaktion ein, auch nicht, wenn man unter Verwendung höhersiedender indifferenter Lösungsmittel die Temperatur bis 120° steigert. Ebenso hat ein Zusatz von Aluminiumchlorid keinen Erfolg, jedoch kann man die Reaktion durch kleine Mengen von m-Sulfo-benzoesäure oder Essigsäure auslösen. Am besten bewährte sich ein Zusatz von Jod.

5 g wasserfreie gepulverte Nitro-sulfo-benzoesäure (VI) (0,02 Mol) werden in 50 cm³ Thionylchlorid (grosser Überschuss) eingetragen und nach Zufügen von 0,5 g Jod im Schliffkolben mit Kühler und Calciumchloridrohr auf dem Wasserbad erhitzt. Bei 60° beginnt eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung und die Säure geht langsam in Lösung. Durch geeignete Regulierung der Temperatur sorgt man dafür, dass die Gasentwicklung nicht nachlässt, da sie bei vorübergehendem Stillstand auch durch starkes Erhitzen und erneuten Jodzusatz nicht mehr in Gang kommt. Anderseits darf man aber auch nicht zu stark erwärmen, da sich sonst in grösserer Menge ein in Thionylchlorid unlöslicher zäher Körper (vielleicht ein hochmolekulares Anhydrid) ausscheidet und die Thionylchloridlösung nach Abdampfen einen Rückstand hinterlässt, der dann auch nur zum kleinen Teil in Äther löslich ist. Bei einem gut verlaufenen Versuch ist die Säure nach 1½ bis 2 Stunden zum grössten Teil gelöst. Man saugt von einem zähen Rückstand (0,1 g) ab und erhält nach Verdampfen des Thionylchlorids bei 50° im Vakuum 4,2 g eines schwach verfärbten sehr zähen Sirups, der nach einiger Zeit amorph erstarrt. Er ist in Petroläther nicht löslich (Abwesenheit von Dichlorid); 100 cm³ abs. Äther vermögen 4 g zu lösen, die restlichen 0,2 g lösen sich nur in Dioxan.

Der ätherlösliche Teil stellt das gesuchte 1,3,5-Nitro-sulfo-benzoylchlorid (IX) dar, denn bei seiner Umsetzung mit Anilin gibt er mit 75% Ausbeute das Anilinsalz des Nitro-sulfo-benzanilids (XI), während Nitro-sulfo-benzoesäure-dianilid (V) und Nitro-benzoesäure-sulfanilid (III) nicht auftreten. Das neue Chlorid zeigt die gleiche Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit wie das m-Sulfo-benzoylchlorid[1]); es konnte bis jetzt nicht krystallisiert erhalten werden. Zu den Umsetzungen wurde direkt die ätherische Lösung verwendet. Eine Probe des Ätherrückstandes wurde durch einstündiges Stehen über Kaliumhydroxyd im Vakuum von etwa anhaftendem Thionylchlorid befreit und war nach ihrem Chlorgehalt etwa 86-prozentig.

$C_7H_4O_6NSCl$ Ber. Cl 13,3 Gef. Cl 11,4%

Der in Dioxan lösliche Teil enthielt nur 2% Chlor, war also offenbar ein Poly-anhydrid mit Säurechlorid-Endgruppen[2]). Die Substanz gibt mit Anilin dasselbe Nitro-sulfo-benzanilid (XI) (als

[1]) vgl. die erste Mitteilung.

[2]) vgl. das chlorhaltige Poly-anhydrid der m-Sulfo-benzoesäure in der ersten Mitteilung S. 200.

Anilinsalz), welches auch aus dem Nitro-sulfo-benzoylchlorid (IX) entsteht.

1,3,5-Nitro-sulfo-benzoesäure-dianilid (V).

5,7 g Nitro-sulfo-benzoesäure-dichlorid (IV) (0,02 Mol) werden in 100 cm³ Äther gelöst und mit 13 cm³ Anilin versetzt (50% Überschuss). Es fällt ein dicker Niederschlag aus, doch wird zur Vervollständigung der Reaktion noch 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Abfiltrieren des Niederschlags (Anilin-hydrochlorid) befindet sich das Di-anilid vollständig im Äther, der beim Abdestillieren 7,4 g rohes Dianilid hinterlässt, das aus Alkohol umkrystallisiert wird. Fast farblose Prismen vom Smp. 188°.

4,025 mg Subst. gaben 0,367 cm³ N_2 (17°, 727 mm)
$C_{19}H_{15}O_5N_3S$ Ber. N 10,58 Gef. N 10,35%

1,3,5-Nitro-benzoesäure-sulfanilid (III).

1,4 g Nitro-benzoesäure-sulfochlorid (II) werden in 20 cm³ Äther gelöst und mit der ätherischen Lösung von 2,5 cm³ Anilin versetzt. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wird der Niederschlag (1,9 g) abgesaugt; er besteht aus dem Carboxyl-anilinsalz des gesuchten 1,3,5-Nitro-benzoesäure-sulfanilids (III) und Anilin-hydrochlorid. Beim Kochen mit Wasser geht das letztere in Lösung, zugleich wird das Carboxyl-anilinsalz hydrolysiert. Das in Wasser unlösliche Nitro-benzoesäure-sulfanilid wird abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, Smp. 177°.

4,071 mg Subst. gaben 0,298 cm³ N_2 (15,5°, 740 mm)
$C_{13}H_{10}O_6N_2S$ Ber. N 8,70 Gef. N 8,45%

1,3,5-Nitro-sulfo-benzanilid (XI, Salze).

4 g Nitro-sulfo-benzoylchlorid (IX) werden mit 9 cm³ Anilin in ätherischer Lösung (100 cm³) vereinigt und 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Der abgesaugte Niederschlag (6,5 g) besteht aus Anilin-hydrochlorid und dem Sulfo-anilinsalz des Nitro-sulfo-benzanilids. Beim Umkrystallisieren aus Wasser erhält man 4 g reines farbloses Anilid (als Sulfo-anilinsalz) in kurzen Nadeln vom Smp. 260° unter Zersetzung. Löslichkeit in heissem Wasser 1:30. Beim Umkrystallisieren dieses Anilinsalzes ist Zusatz von einigen Tropfen Anilin günstig, um eine Hydrolyse der Salzgruppe zu vermeiden.

2,104 mg Subst. gaben 0,188 cm³ N_2 (19°, 751 mm)
$C_{13}H_{10}O_6N_2S$, C_6H_7N Ber. N 10,13 Gef. N 10,32%

Über den Nachweis der Abwesenheit von Sulfanilid und Dianilid vgl. die Diss. *F. Grün*, Basel 1941.

Dieselbe Verbindung wird aus dem in Dioxan löslichen Anteil von der Darstellung des Nitro-sulfo-benzoylchlorids (Poly-anhydrid?) beim Umsatz mit Anilin erhalten.

Das Kalium-, Natrium- und Bleisalz sind in Wasser ziemlich schwer löslich.

Bariumsalz. 0,82 g Anilinsalz des Nitro-sulfo-benzanilids werden in wenig Wasser gelöst und mit der erkalteten wässrigen Lösung von 0,32 g Bariumhydroxyd (8 H_2O)

versetzt, worauf man zur Entfernung des Anilins fünfmal ausäthert. Die überschüssigen Bariumionen werden durch Sättigen mit Kohlendioxyd und kurzes Aufkochen als Carbonat gefällt und das auf 50 cm³ eingeengte Filtrat der Krystallisation überlassen. Grünstichig gelbe verfilzte Nadeln, die nochmals aus Wasser umkrystallisiert wurden.

3,217 mg Subst. gaben 0,857 mg $BaSO_4$
4,256 mg Subst. gaben 0,220 cm³ N_2 (19°, 745 mm)
0,2067 g Subst. verloren bei 150° im Vakuum 0,0257 g
$(C_{13}H_9O_6N_2S)_2Ba$, 6 H_2O Ber. Ba 15,47 N 6,32 H_2O 12,18%
Gef. „ 15,67 „ 5,92 „ 12,42%

1, 3, 5-Nitro-sulfo-benzamid (VII).

Man löst 2,3 g 1,3,5-Nitro-sulfo-benzoylchlorid (IX) in absolutem Äther und leitet 2 Stunden trockenes Ammoniak ein. Es scheidet sich allmählich ein krystallisierter Niederschlag ab, der aus dem gesuchten Salz und Ammoniumchlorid besteht. Nach dem Absaugen und Trocknen erhält man 2,8 g Salzgemisch. Durch Umkrystallisieren aus 20 cm³ Wasser wird das Ammoniumsalz des 1,3,5-Nitro-sulfo-benzamids (VII) vom leichter löslichen Ammoniumchlorid befreit, worauf man es noch zweimal aus Wasser umkrystallisiert.

2,113 mg Subst. gaben 0,291 cm³ N_2 (19,5°, 744 mm)
$C_7H_7O_6N_2S$, NH_3 Ber. N 15,91 Gef. N 15,73%

Additionsprodukt des 1, 3, 5-Nitro-benzoesäure-sulfochlorids (II) an Pyridin und seine Umsetzung mit Anilin.

2,7 g Nitro-benzoesäure-sulfochlorid (II) werden analog unserer früheren Vorschrift[1]) in 25 cm³ trockenes Pyridin eingetragen. Man hält 3 Stunden bei 70°, fällt nach Erkalten mit Äther und saugt das Additionsprodukt ab. Dieses wird nun 2 Stunden mit der ätherischen Lösung von 5 cm³ Anilin gekocht und gibt 1,4 g Anilid, das nach Löslichkeit und Schmelzpunkt (260° unter Zersetzung) mit dem Anilinsalz des Nitro-sulfo-benzanilids (XI) identisch ist. Es ist also Umlagerung eingetreten. Aus den Ätherlösungen erhält man nach Entfernung des Anilins nur geringe Mengen Harz; Nitro-sulfo-benzoesäure-dianilid (V) oder Nitro-benzoesäure-sulfanilid (III) werden also nicht gebildet.

1, 3, 5-Amino-sulfo-benzoesäure (VIII).

Die Darstellung erfolgt nach der Vorschrift von *Shah* und *Bhatt* durch Reduktion der Nitrosäure mit Ammoniumsulfid. Die quantitativ erhaltene Aminosäure zeigt wechselnde Smp. um 200° (Zersetzung); sie ist leicht löslich in heissem Wasser, in kaltem löst sie sich nach *S. van Dorssen*[2]) nur im Verhältnis 1 : 200. In Anbetracht ihrer leichten Reinigung kann man sie auch aus weniger reinen Fraktionen der Nitro-sulfo-benzoesäure darstellen.

Ihr neutrales Strontiumsalz wird ähnlich wie das entsprechende Salz der Nitrosäure dargestellt. Es ist in Wasser äusserst leicht löslich und krystallisiert auch aus der halben Wassermenge im Eisschrank nicht aus. Dadurch unterscheidet es sich typisch vom Strontiumsalz der Amino-sulfo-benzoyl-amino-sulfo-benzoesäure (XV).

[1]) vgl. die erste Mitteilung.
[2]) R. **29**, 372 (1910).

1-Benzoylamino-3-sulfo-5-benzoesäure (X) (saures Strontiumsalz).

2,17 g Amino-sulfo-benzoesäure (VIII, 0,01 Mol) werden in 10 cm³ trockenem Pyridin[1]) gelöst und auf 0° gekühlt, wobei die Lösung teilweise erstarrt. Zu dieser Suspension lässt man 1,1 cm³ Benzoylchlorid (0,01 Mol) in 3 cm³ Dioxan innert 10 Minuten zutropfen. Man rührt 2 Stunden bei 0°, dann 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und schliesslich noch 4 Stunden bei 70°. Nach dem Abkühlen giesst man in wenig Wasser und entfernt durch 25-stündiges Extrahieren im Apparat mit wiederholt gewechseltem Äther die Hauptmenge des Pyridins. Dann wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und zur Entfernung einer geringen Menge Benzoesäure weitere 12 Stunden mit Äther extrahiert.

Die in der wässrigen Lösung verbliebenen Säuren werden durch Zusatz von Strontiumhydroxydlösung bis zur deutlich alkalischen Reaktion in ihre Strontiumsalze übergeführt, worauf man den Rest Pyridin durch Extraktion mit Äther entfernt. Nach Einleiten von Kohlendioxyd, Aufkochen und Filtrieren erhält man eine Lösung von Strontiumchlorid, neutralem Strontiumsalz der 1-Benzoylamino-3-sulfo-5-benzoesäure (X) und sehr wenig Strontiumsalz der Amino-sulfo-benzoesäure (VIII). Die Lösung wird auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und hinterlässt 4,7 g schwach rötliches Pulver.

Zur Entfernung des Strontiumchlorids kocht man mit Alkohol aus und löst den Rückstand bei 70° in 10 cm³ n. Salzsäure (0,01 Mol), worauf beim Erkalten das saure Strontiumsalz der 1-Benzoylamino-3-sulfo-5-benzoesäure (X) als weisses, ziemlich schwerlösliches Pulver auskrystallisiert. Es bildet nach zweimaligem Umkrystallisieren mikroskopische Krystalle und ist frei von Amino-sulfobenzoesäure (Diazotierung und Kupplung negativ).

2,691 mg Subst. gaben 0,608 mg $SrSO_4$
7,005 mg Subst. gaben 0,199 cm³ N_2 (16°, 733 mm)
0,3720 g Subst. verloren bei 200° im Vakuum 0,0609 g
$(C_{14}H_{10}O_6NS)_2Sr$, 8 H_2O Ber. Sr 10,05 N 3,21 H_2O 16,53%
Gef. „ 10,78 „ 3,24 „ 16,32%

m-Nitrobenzoyl-1,3,5-amino-sulfo-benzoesäure (XII).

1,4 g Amino-sulfo-benzoesäure (VIII, 0,02 Mol) werden in 100 cm³ Wasser von 60° suspendiert. Dazu gibt man unter gutem Schütteln in kleinen Anteilen eine Lösung von m-Nitro-benzoyl-chlorid in der fünffachen Gewichtsmenge wasserfreien Dioxans abwechselnd mit gepulvertem Strontiumhydroxyd, sodass die Reaktion stets schwach alkalisch bleibt. Es bildet sich bald ein voluminöser Niederschlag. Die Nitrobenzoylierung ist vollständig, sobald eine Probe beim Versuch einer Diazotierung und Kupplung mit alkalischem β-Naphtol

[1]) Darstellung von Amiden nach *H. E. Fierz-David*, Helv. **22**, 94 (1939).

keine Rotfärbung mehr gibt. Dazu sind 8,6 g Nitro-benzoylchlorid (0,046 Mol statt 0,02 Mol) und 18 g Strontiumhydroxyd (8 H_2O) nötig. Man säuert mit 60 cm³ n. Schwefelsäure an und entfernt die Nitrobenzoesäure durch Extraktion der wässrigen Suspension mit Äther, wobei man 4,4 g dieser Säure zurückgewinnt, entsprechend 4,9 g Nitro-benzoyl-chlorid. Es werden also genau 3,7 g Nitro-benzoylchlorid (entsprechend 0,02 Mol) verbraucht.

Durch Versetzen mit 2 g krystallisiertem Strontiumhydroxyd werden die in der wässrigen Lösung neben suspendiertem Strontiumsulfat verbliebenen Säuren wieder in ihre neutralen Salze übergeführt, worauf man den Überschuss an Strontium-ionen durch Einleiten von Kohlendioxyd, Aufkochen und Abfiltrieren entfernt. Nach Eindampfen des Filtrates erhält man 11,3 g Gemisch, bestehend aus neutralem Strontiumsalz der Nitrobenzoyl-amino-sulfo-benzoesäure (XII) und Strontiumchlorid.

Neutrales Strontiumsalz. Zur Entfernung des Strontiumchlorids wird die Masse zweimal mit je 30 cm³ 60-proz. Alkohol ausgekocht. Den ungelösten Rückstand (7,5 g) krystallisiert man aus 100 cm³ heissem Wasser um; Ausbeute 5,5 g[1]). Zur Analyse wurde das neutrale Salz nochmals aus Wasser unter Zusatz von Alkohol umkrystallisiert. Es bildet farblose mikroskopische Krystalle und ist frei von Chlorionen.

2,392 mg Subst. gaben 0,803 mg $SrSO_4$
5,508 mg Subst. gaben 0,235 cm³ N_2 (16°, 739 mm)[2])
0,1000 g Subst. verloren bei 220° im Vakuum 0,0186 g
$C_{14}H_8O_8N_2SSr$, 6 H_2O Ber. Sr 15,65 N 5,00 H_2O 19,31%
Gef. „ 16,01 „ 4,89 „ 18,60%

Saures Strontiumsalz. Die beim Umkrystallisieren des neutralen Salzes anfallenden alkoholischen und wässrigen Mutterlaugen werden nach Zusatz von Salzsäure bis zur Bläuung von Kongopapier zur Trockne eingedampft. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus der 20-fachen Menge Wasser lässt sich das saure Strontiumsalz der Nitrobenzoyl-amino-sulfo-benzoesäure (XII) vom leichter löslichen Strontiumchlorid befreien. Es bildet weiche Krystalle, in denen Chlorionen noch spurenweise nachweisbar waren.

2,840 mg Subst. gaben 0,580 mg $SrSO_4$
5,898 mg Subst. gaben 0,280 cm³ N_2 (14°, 745 mm)
0,0494 g Subst. verloren bei 250° im Vakuum 0,0050 g
$(C_{14}H_9O_8N_2S)_2Sr$, 6 H_2O Ber. Sr 9,46 N 6,05 H_2O 11,68%
Gef. „ 9,74 „ 5,54 „ 11,31%

Das Minus an Stickstoff beruht darauf, dass diese Bestimmung ohne Chlorat ausgeführt wurde.

m-Amino-benzoyl-1, 3, 5-amino-sulfo-benzoesäure (XIII).

Man löst 2,5 g neutrales Strontiumsalz der Nitrobenzoyl-amino-sulfo-benzoesäure (XII) in 50 cm³ heissem Wasser und versetzt mit einer Lösung von 9 g krystallisiertem Eisen(II)-sulfat und hierauf

[1]) Aus den alkoholischen Lösungen lassen sich weitere 0,2 g isolieren.
[2]) Mit Kaliumchlorat verbrannt, da nur diese Methode reproduzierbare Werte gab.

mit 10 g krystallisiertem Strontiumhydroxyd (heiss gelöst). Es fällt sofort ein grünlicher Niederschlag aus, der bald schwarz, dann braun wird. Nach 1-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wird er abgesaugt. Man fällt den Überschuss von Strontiumhydroxyd in üblicher Weise mit Kohlendioxyd und engt das Filtrat auf 100 cm³ ein. Nach dem Erkalten versetzt man es mit 10 cm³ n. Salzsäure. Die Lösung erstarrt augenblicklich zu einer Gallerte, die jedoch nach kurzer Zeit zu einem Krystallpulver zerfällt. Ausbeute 1,3 g.

Zur Analyse wurden 0,5 g aus 500 cm³ Wasser umkrystallisiert. Man erhielt 0,3 g schwach rotgefärbte Nadeln, weitere 0,1 g wurden aus der Mutterlauge gewonnen; es tritt also auch beim Kochen keine oder nur sehr geringe Spaltung der Anilidgruppe ein[1]). Durch ihre Schwerlöslichkeit in heissem Wasser unterscheidet sich die Amino-benzoyl-amino-sulfo-benzoesäure (XIII) von der Amino-sulfo-benzoesäure (VIII). Bei 100° verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser und schmelzen dann erst oberhalb 350° unter Zersetzung.

4,466; 4,403 mg wasserfreie Subst. gaben 0,320; 0,316 cm³ N_2 (17°, 739 mm; 14°, 740 mm)[2])
$C_{14}H_{12}O_6N_2S$ Ber. N 8,34 Gef. N 8,20; 8,31%
0,1167 g lufttrock. Subst. verloren bei 250° im Vakuum 0,0163 g
0,0944 g lufttrock. Subst. verbrauchten 4,80 cm³ n. NaOH
$C_{14}H_{12}O_6N_2S$, 3 H_2O Ber. H_2O 13,86 Äqu.-Gew. 195,1
Gef. „ 13,97 „ 196,7

1, 3, 5-Nitro-sulfo-benzoyl-1′, 3′, 5′-amino-sulfo-benzoesäure (XIV).

2,2 g Amino-sulfo-benzoesäure (VIII) werden in 100 cm³ Wasser von 60° suspendiert und mit einer Lösung von Nitro-sulfo-benzoylchlorid (IX) in absolutem Dioxan umgesetzt. Man gibt das Chlorid[3]) unter gutem Schütteln in kleinen Portionen zu, wobei man durch Zugabe von gepulvertem Strontiumhydroxyd die Reaktion stets schwach alkalisch hält. Es bildet sich ein flockiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad leicht wieder löst. Nach Zugabe von 8 g Chlorid lässt sich keine diazotierbare Aminogruppe mehr nachweisen; dann wird der geringe Überschuss an Strontiumhydroxyd als Carbonat ausgefällt und abfiltriert.

Neutrales Strontiumsalz. Das Filtrat, welches die neutralen Strontiumsalze von VI und XIV sowie Strontiumchlorid enthält, wird zur Trockne eingedampft, Ausbeute 16 g. Durch Umkrystallisieren aus 80 cm³ Wasser erhält man 3,2 g Strontiumsalz der Nitro-sulfo-benzoyl-amino-sulfo-benzoesäure, das in seiner Löslichkeit deutlich vom Strontiumsalz der einfachen Nitro-sulfo-benzoesäure ver-

[1]) Eine solche Selbstverseifung könnte durch die anwesende Sulfogruppe bewirkt werden.

[2]) Mit Kaliumchlorat verbrannt; andernfalls erhält man viel zu niedrige Stickstoffwerte.

[3]) Geprüft auf Abwesenheit von Sulfochlorid (II) und Dichlorid (IV); vgl. Diss. *F. Grün*, S. 71.

schieden ist. Aus der Mutterlauge lässt sich noch mehr gewinnen, doch ist letzteres Produkt von zweifelhafter Reinheit; immerhin kann es gut auf Amino-sulfo-benzoyl-amino-sulfo-benzoesäure (XV) verarbeitet werden. Die reinere Fraktion bildet nach zweimaligem Umkrystallisieren aus der zehnfachen Menge Wasser weiche farblose Krystalle, frei von Strontiumchlorid. Sie dienten lufttrocken zur Analyse.

4,820 mg Subst. gaben 1,695 mg $SrSO_4$
6,050 mg Subst. gaben 0,191 cm³ N_2 (14°, 726 mm)[1])
0,1196 g Subst. verloren bei 200° im Vakuum 0,0306 g

$(C_{14}H_7O_{11}N_2S_2)_2Sr_3$, 22 H_2O	Ber. Sr 16,77	N 3,69	H_2O 25,60%
	Gef. „ 17,01	„ 3,63	„ 25,62%

Freie Säure. Eine Probe des Strontiumsalzes wurde mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt. Die freie Nitro-sulfo-benzoyl-amino-sulfo-benzoesäure (XIV) ist in Wasser leicht löslich und schmilzt bei etwa 270°, also wesentlich höher als die Nitro-sulfo-benzoesäure. Beim Eindampfen der Lösung tritt keine Selbstverseifung durch die freien Sulfogruppen ein, denn es lässt sich keine diazotierbare Aminogruppe nachweisen.

1, 3, 5-Amino-sulfo-benzoyl-1′, 3′, 5′-amino-sulfobenzoesäure (XV).

3,1 g lufttrockenes neutrales Strontiumsalz der Nitroverbindung (XIV) werden in 20 cm³ heissem Wasser gelöst; dazu gibt man zunächst die kalt bereitete Lösung von 6,7 g krystallisiertes Eisen(II)-sulfat und macht dann mit 6,4 krystallisiertem Strontiumhydroxyd (heiss gelöst) alkalisch. Es bildet sich augenblicklich ein schwarzgrüner Niederschlag, der rasch braun wird. Man erwärmt eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, filtriert dann vom ausgeschiedenen Eisen(III)-hydroxyd und Strontiumsulfat ab und versetzt zur eventuellen Vervollständigung der Reduktion nochmals mit 2 g Eisen(II)-sulfat und der entsprechenden Menge Strontiumhydroxyd; das ausfallende Eisen(II)-hydroxyd färbt sich diesmal nur langsam dunkel. Nach Filtration wird der geringe Überschuss an Strontiumhydroxyd mit Kohlendioxyd entfernt und das Filtrat zur Trockne eingedampft, Ausbeute 2,1 g. Aus den verschiedenen Niederschlägen können durch Auskochen mit Wasser weitere 0,5 g gewonnen werden. Ausbeute insgesamt 2,6 g, berechnet 2,85 g.

1 g dieses neutralen Strontiumsalzes wird unter Zusatz von Tierkohle in 10 cm³ heissem Wasser gelöst; beim Abkühlen der filtrierten Lösung fällt es in gelblichen weichen Krystallen aus. Der Körper ist also wesentlich schwerer löslich als das neutrale Strontiumsalz der „monomeren" 1,3,5-Amino-sulfo-benzoesäure (VIII). Anderseits wurde die Abwesenheit von Nitrogruppen durch Kochen einer

[1]) Mit Kaliumchlorat verbrannt.

Probe mit saurer Titan(III)-chloridlösung geprüft; letztere blieb violett, während sie durch eine Spur der Nitroverbindung sofort entfärbt wird. Zur Analyse wurde die Substanz an der Luft bis zur Gewichtskonstanz stehen gelassen.

1,910; 3,126 mg Subst. gaben 0,730; 1,194 mg $SrSO_4$
5,084 mg Subst. gaben 0,163 cm³ N_2 (18°, 745 mm)[1])
0,1025 g Subst. verloren bei 250° im Vakuum 0,0263 g
$(C_{14}H_9O_9N_2S_2)_2Sr_3$, 22 H_2O Ber. Sr 18,14 N 3,87 H_2O 24,86%
Gef. „ 18,22; 18,23 „ 3,69 „ 25,66%

Saures Strontiumsalz. 1 g neutrales Strontiumsalz wird aus 10 cm³ Wasser unter Zusatz von 1,5 cm³ konz. Salzsäure umkrystallisiert. Man erhält 0,4 g glänzende schwachgelbe Blättchen des sauren Salzes.

Die Existenz dieses sauren Strontiumsalzes in Gegenwart von überschüssiger Salzsäure ist ein weiterer Unterschied gegenüber dem „monomeren" Salz.

1,825 mg Subst. gaben 0,328 mg $SrSO_4$
6,568 mg Subst. gaben 0,312 cm³ N_2 (16°, 744 mm)[1])
0,1312 g Subst. verloren bei 250° im Vakuum 0,0090 g
$(C_{14}H_{11}O_9N_2S_2)_2Sr$, 4 H_2O Ber. Sr 8,85 N 5,66 H_2O 7,28%
Gef. „ 8,57 „ 5,48 „ 6,86%

1,3,5-Nitro-sulfo-benzoyl-1′,3′,5′-amino-sulfo-benzoyl-1″,3″,5″-amino-sulfo-benzoesäure (XVI).

2,5 g mit Titan(III)-chlorid auf Reinheit geprüftes neutrales Strontiumsalz der Amino-sulfo-benzoyl-amino-sulfo-benzoesäure (XV, 0,003 Mol) werden in 30 cm³ Wasser von 60° gelöst und in der oben beschriebenen Weise mit 1,3,5-Nitro-sulfo-benzoylchlorid (IX) und Strontiumhydroxyd umgesetzt. Nach Zugabe von 6 g Chlorid (0,02 Mol)[2]) und 12 g krystallisiertem Strontiumhydroxyd ist keine freie Aminogruppe mehr nachweisbar. Nach Entfernung des überschüssigen Strontiumhydroxyds erhält man durch Eindampfen 14 g Salzgemisch, das neben Strontiumchlorid die Strontiumsalze der Nitro-sulfo-benzoesäure und der „trimeren" Säure (XVI) enthält. Durch Umkrystallisieren aus 50 cm³ Wasser werden 2,5 g Strontiumsalz der letzteren Säure gewonnen, die man durch weiteres zweimaliges Umkrystallisieren aus der zehnfachen Menge Wasser reinigt. Farblose weiche voluminöse Krystalle, die nach 15-tägigem Stehen an der Luft gewichtskonstant sind.

3,171; 3,353 mg Subst. gaben 1,110; 1,191 mg $SrSO_4$
7,360 mg Subst. gaben 0,230 cm³ N_2 (15°, 746 mm)[1])
0,2785 g Subst. verloren bei 200° im Vakuum 0,0555 g
$C_{21}H_{11}O_{15}N_2S_3Sr_2$, 12 H_2O Ber. Sr 16,96 N 4,07 H_2O 20,93%
Gef. „ 16,70; 16,94 „ 3,68 „ 21,01%

[1]) Mit Kaliumchlorat verbrannt.
[2]) Frei von Sulfochlorid und Dichlorid.

Curriculum vitae.

Ich, Franz Joseph Johannes Grün, von Basel, wurde am 31. August 1914 in Schreckenstein bei Aussig (Böhmen) geboren als Sohn des Dr. phil. Adolf Grün, Prof. h. c., technischer Chemiker in Basel, und seiner Ehefrau Emma † geb. Trachsler.

Ich besuchte in Schreckenstein die Primarschule und anschliessend zwei Klassen des Realgymnasiums in Aussig. Von 1927 an war ich Schüler des Humanistischen Gymnasiums in Basel, das ich 1933 nach bestandener Maturitätsprüfung verliess.

Im Sommersemester 1933 immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel. Ich arbeitete im Laboratorium von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter bis im Sommer 1936, legte dann das Vorexamen in anorganischer Chemie ab und setzte mein Studium in der organischen Abteilung der Chemischen Anstalt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe fort. Während zwei Semestern war ich bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und während einem Semester bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe Vorlesungsassistent.

Im Wintersemester 1938/39 begann ich nach bestandenem Vorexamen in organischer Chemie meine Dissertation bei Herrn Prof. Dr. P. Ruggli, im Wintersemester 1940/41 schloss ich meine Arbeit ab; sie wurde wiederholt durch insgesamt 11 Monate Militärdienst unterbrochen.

Während der Sommerferien des Jahres 1933 studierte ich an der Regia Università per Stranieri in Perugia, das Wintersemester 1934/35 verbrachte ich in Genf, wo ich im Laboratorium von Herrn Prof. Dr. P. Wenger arbeitete und bei den Herren Professoren E. Briner, Ch. Cimermann, W. Fehr, M. Gysin, R. Wavre, P. Wenger Vorlesungen hörte.

In Basel besuchte ich die Vorlesungen und Übungen von folgenden Herren Professoren und Dozenten: E. Berger, A. L. Bernoulli †, E. Bodewig, G. Däniker, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, H. O. L. Fischer, R. Flatt sen., R. Flatt jun., A. Hagenbach, A. Janner, W. Kuhn, W. Matthies, K. Meuli, E. Miescher, H. Mohler, A. Ostrowski, P. Ruggli, H. Rupe, H. Schmalenbach, O. Spiess, E. Staehelin, M. Wehrli.

Herrn Prof. Dr. P. Ruggli danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele Ratschläge während ihrer Durchführung.